



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
CÂMPUS ANÁPOLIS DE CIÊNCIAS EXATAS E
TECNOLÓGICAS HENRIQUE SANTILLO
PROGRAMA DE MESTRADO EM CIÊNCIAS MOLECULARES

JÚNIO CÉSAR FONSECA SILVA

**ESTUDO TEÓRICO DE NANOTUBOS DE
ARSENETO DE GÁLIO**

ANÁPOLIS - GO
2016

JÚNIO CÉSAR FONSECA SILVA

**ESTUDO TEÓRICO DE NANOTUBOS DE
ARSENETO 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: Dr. José Divino dos santos

ANÁPOLIS - GO
2016

ESTUDO TEÓRICO DE NANOTUBOS DE ARSENETO DE GÁLIO

JÚNIO CÉSAR FONSECA SILVA

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.

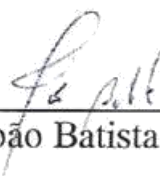
Aprovada em 22/02/2016 por:



Prof. Dr. José Divino dos Santos (UEG)



Prof. Dr. Renato Rosseto (UEG)



Prof. Dr. João Batista Lopes Martins (UnB)

ANÁPOLIS – GO
FEVEREIRO 2016

Silva, Júnio César Fonseca.

Estudo Teórico de Nanotubos de Arseneto de Gálio. – 2016.

166 folhas. 11 figuras.

Orientador: Prof. Dr. José Divino dos Santos.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Goiás, 2016.

1. Nanotubos. 2. Planos Cristalinos. 3. Arseneto de Gálio. I. Título.

Dedico este trabalho aos meus adoráveis pais Celso Pereira da Silva e Divina Ferreira Fonseca que me ensinaram quais os valores da vida devo seguir, e sempre me incentivaram a continuar os meus estudos, fazendo de tudo para que eu chegasse até aqui. Dedico também a minha avó Ana Rosa da Fonseca que sempre foi para mim um exemplo de pessoa e de superação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter permanecido sempre ao meu lado, me amparando nos momentos de dificuldade, e por ter me dado forças e sabedoria para desenvolver este trabalho e chegar até aqui onde se inicia uma nova etapa.

Ao Professor Dr. José Divino dos Santos por toda a orientação neste trabalho sempre se mostrando solícito e disposto a ensinar. Por todo o incentivo e confiança que foi depositada em mim durante o tempo que trabalhamos juntos, isto foi fundamental e de grande importância para a conclusão desta pesquisa. Por todos os momentos de conversa, compartilhamento de ideias, discussão e todos os ensinamentos relacionados à pesquisa ou não, estes me fizeram crescer pessoalmente e profissionalmente.

Ao Professor Dr. Renato Rosseto da UEG, pelas ideias e sugestões na fase inicial deste trabalho, e por aceitar o convite para composta à banca examinadora.

Ao professor Dr. João Batista Lopes da UNB por aceitar o convite para compor esta banca examinadora contribuindo para a finalização deste trabalho.

Aos meus pais Celso Pereira da Silva e Divina Ferreira da Fonseca e aos meus irmãos Paulo César Fonseca Silva e Ana Paula Fonseca Silva, que me proporcionaram diversos ensinamentos, e sempre me incentivaram a continuar os meus estudos, e a batalhar pelos meus sonhos sempre de cabeça erguida, graças a vocês cheguei até aqui.

A minha namorada Laís Fernandes de Oliveira, pelos três anos de amizade, amor, carinho, companheirismo, compreensão, incentivo e diversos ensinamentos, estando sempre ao meu lado me ajudando em tudo o que está ao seu alcance, me dando apoio principalmente nos momentos de dificuldade. Você

é muito importante, e seus incentivos foram de grande valia para que eu pudesse concluir mais uma etapa.

Ao meu estimado amigo Gabriel Victor Simões Dutra, pelos 6 anos de amizade, e por ter se mostrado mais do que um amigo, chegando a assumir o papel de irmão. Obrigado por todo o ensinamento, incentivo e confiança em mim e na minha capacidade. Todas as vezes que necessitei de sua ajuda ou de uma palavra amiga você esteve presente. Considero-te como um exemplo de pessoa e de humildade, obrigado por tudo irmão.

Aos amigos de graduação Érica Lima, Caio César, Weslany Silverio, Leticia Klein, Jorge Luiz, Juliana, Marconi, Túlio Natalino, e os adquiridos nestes dois anos de Mestrado Thiago Ribeiro, Jhonata de Jesus, Johnathan Sodré, Leonardo de Almeida e Gabriela Cândido, foi muito bom estar, compartilhar experiências e principalmente aprender com vocês.

Aos meus Tios Anilton e Joenice por todo incentivo e preocupa o.

A Edil ia secret ria do Programa de Mestrado em Ciências Moleculares pela prestatividade nos momentos em que foi procurada.

A Edi Fernandes por todo carinho, acolhimento e pelas sinceras ora es.

A Coordena o de Aperfei amento de Nível Superior (CAPES) pelo fornecimento de uma bolsa estudantil de Mestrado durante o desenvolvimento deste trabalho.

Enfim agradeço de cora o a todos os que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho, e principalmente pelo meu crescimento pessoal e profissional.

“Existem mistérios no Universo que nunca desvendaremos, mas quem nós somos e porque estamos aqui não faz parte desses segredos, as respostas carregamos dentro de nós.”

Optimus Prime

RESUMO

Desde a descoberta dos nanotubos de carbono em 1991, e dos nanotubos inorgânicos em 1992, desenvolveu-se um interesse significativo em relação ao estudo destas novas formas de modo a se estabelecer uma relação entre a estrutura e as propriedades apresentadas. Dentro da classe de materiais semicondutores, formados por elementos dos grupos III-V, o GaAs é considerado um candidato em potencial para substituição do Si na fabricação de dispositivos eletrônicos, devido às propriedades apresentadas e a gama de aplicações tecnológicas. Entre as formas em que o GaAs pode ser encontrado, estudos teóricos e experimentais relatam a formação de clusteres, ligas ternárias e estruturas tubulares, obtidas apenas em associação com InAs. Dentre estas geometrias os nanotubos são os que se têm menos informações em relação à estrutura, estabilidade e propriedades. Neste sentido este trabalho tem como objetivo analisar a estabilidade de formação de nanotubos de GaAs, a partir dos planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) obtidos do cristal zinco blenda, utilizando algoritmos desenvolvidos em linguagem de programação *Shell Bash* do Linux. As informações e propriedades obtidas foram calculadas utilizando os métodos mecânico-quânticos semi-empírico PM7 e *ab initio* B3LYP e HF, com as bases 3-21 e 6-31G. Levando-se em consideração os nanotubos obtidos após a otimização, estas geometrias tendem a apresentar uma maior estabilidade em comparação com seus respectivos planos cristalinos de origem, onde os modelos do tipo (1 1 0) tendem a apresentar uma maior estabilidade em relação ao (1 1 1) e (1 0 0), sendo que os modelos do tipo (1 0 0) apresentam menor estabilidade. Através dos diâmetros médios que foram calculados em função do tipo de região pode se estabelecer que os modelos obtidos a partir do plano (1 0 0) apresentam um formato semelhante a uma hipérbole, onde as extremidades possuem maiores diâmetros em relação ao meio, enquanto nos modelos dos tipos (1 1 0) e (1 1 1) prevalece a formação de estruturas cônicas, nas quais as pontas de As tendem a apresentar menor diâmetro em relação ao meio e as pontas de Ga. A formação de estruturas com regiões assimétricas promove a transferências de carga eletrônica entre os átomos de Ga e As, favorecendo a estabilização destas geometrias. Para a avaliação dos orbitais moleculares HOMO e LUMO, observou-se que o aumento da quantidade de átomos por nível, e da quantidade de níveis, interferem diretamente no *Gap*, onde os orbitais que apresentam maior contribuição na formação das bandas de valência e condução são os orbitais p_z dos átomos de Ga e os orbitais d dos átomos de As, e os cálculos para os modelos mais estáveis utilizando os métodos *ab initio* B3LYP e HF, descrevem a formação de materiais com características de semicondutor.

Palavras-Chave: Nanotubos, planos cristalinos, Arseneto de Gálio

ABSTRACT

Since the discovery of carbon nanotubes in 1991, and inorganic nanotubes in 1992 significant interest was shown in the study of these new forms, so as to establish a relationship between the structure and properties. Within the class of semiconductors formed by the elements of III-V groups, GaAs is considered a potential candidate to replace Si in the manufacture of electronic devices. Mainly due to the properties presented and the range of technological applications. Between among the forms in which the GaAs can be found, theoretical and experimental studies have reported the formation of clusters, ternary alloys and tubular structures obtained only in association with InAs. Among these geometries, nanotubes are those that have less information regarding the structure, stability and properties. In this sense the objective of this work is to analyze the stability of formation of GaAs nanotubes, from crystal planes (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) obtained from zinc blend crystal, using algorithms developed in programming language Bash Shell of Linux. The information obtained and properties were calculated using the quantum-mechanical methods semi-empirical PM7 and ab initio B3LYP and HF, with 3-21 and 6-31G basis. Considering the nanotubes obtained after optimization, these geometries tend to have greater stability compared to the respective crystal planes of origin, where models of type (1 1 0) are more stable compared to the (1 1 1) and (1 0 0), and models of type (1 0 0) geometries less stable. Through the average diameters calculated according to the type of region can establish that the models obtained from the plane (1 0 0) they have a format similar to hyperbole, where the ends have larger diameters compared to the middle, while in models of type (1 1 0) and (1 1 1) prevails the formation of conical structures, where the tips of As tend to have smaller diameter in relative to the medium and the tips of Ga. The formation of structures with asymmetric regions promotes electronic charge transfer between the atoms of Ga and As, favoring the stabilization of these geometries. For the evaluation of molecular orbitals HOMO and LUMO, it was observed that increasing the amount atoms per level, and the numbers of level, interfere directly in the *Gap*, where the orbital with the greatest contribution to the formation of the valence and conduction bands are the orbitals p_z of Ga atoms and d orbitals of As atoms, and the calculations for more stable models using the ab initio methods B3LYP and HF, describe the formation of materials having semiconductor characteristics.

Keywords: Nanotubes, crystal planes, Gallium Arsenide

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Å – Angstroms

a, b, c, α , β , γ – Parâmetros de rede da célula unitária

As – Átomo de Arsênio

BC – Banda de condução

BV- Banda de valência

C – Curvatura

CFC – Sistema cúbico de face centrada

DFT – Density Funcional Theory

$\bar{d}_{(\text{Ga}-\text{As})}$ – Distância média de ligação Ga-As

d_{hor} – Distância de translação horizontal

d_{vert} – Distância de translação vertical

Ga – Átomo de Gálio

δ_n^+ e δ_n^- – Símbolos utilizados para representar as cargas de Mulliken nos átomos de Ga e As

HF – Hartree-Fock Method

m – Quantidade de níveis

MWNTS – Nanotubos *multiwalled*

n – Quantidade de unidades básicas por nível

$\text{NC}_{(\text{Ga})}$, $\text{NC}_{(\text{As})}$ – Número de coordenação dos átomos de Gálio e Arsênio

n_{lig} – Número de ligações químicas

n_{val} – Número de valências livres

PM7 – Parametric Method 7

SWNTS – Nanotubos *singlewalled*

ZB – Estrutura cristalina Zinco blenda

α – Grau de curvatura utilizado para obtenção das estruturas curvas

(1 0 0) – Plano cristalino (1 0 0)

(1 1 0) – Plano cristalino (1 1 0)

(1 1 1) – Plano cristalino (1 1 1)

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2. 1** – Micrografias eletrônicas de nanotubos de carbono (a) formado por 5 folhas de grafite com diâmetro de 67 Å, (b) formado por duas folhas de grafite com diâmetro de 55 Å, (c) formado por 7 folhas de grafite com diâmetro de 65 Å, (d) nanotubos *singlewalled*.....23
- Figura 2. 2** – Representação do vetor quiral (\vec{C}_h) e dos vetores (\vec{a}_1) e (\vec{a}_2), destacando-se os sentidos de enrolamento zigzag e armchair25
- Figura 2. 3** – Representação das fases de cristalização zinco blenda (ZB) e wurtzita para o GaAs28
- Figura 5. 1** – Representação dos parâmetros de rede (a, b, c, α , β e γ) da célula unitária (GaAs) zinco blenda 37
- Figura 5. 2** – Representação de alguns planos cristalinos e suas respectivas notações na célula unitária cúbica de face centrada (CFC)38
- Figura 5. 3** – Planos cristalinos (1 0 0), (1 1 1), (1 1 0) com suas respectivas notações utilizando os índices de Miller39
- Figura 5. 4** – representação das células unitárias de GaAs, com destaque para as unidades básicas que representam os planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0), (1 1 1).....41
- Figura 5. 5** – (a) translação de 5 unidades básicas na horizontal (n=5) com um nível (m=1), (b) translação de 5 unidades básicas na horizontal (n=5) e na vertical (n=2)43
- Figura 5. 6** – (a) Representação do plano cristalino (1 0 0) com destaque para os átomos monovalentes de Ga e As, (b) plano cristalino (1 0 0) após a filtragem dos átomos monovalentes46
- Figura 5. 7** – Representação do perímetro (P) para o plano cristalino (1 1 0) com n=7 e m=3, calculado através da distância entre o primeiro e último átomo do primeiro nível.....50
- Figura 6. 1** – Visualização frontal e lateral dos planos cristalinos (1 0 0) n5m5, (1 1 0) n4m5 e (1 1 1) n4m569
- Figura 6. 2** – Gráfico da variação de energia (ΔE), calculada através da diferença entre a energia dos isômeros (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1).....78
- Figura 6. 3** – Isômeros dos planos (1 0 0) (a), (1 1 0) (b) e (1 1 1) (c) formados por 36 átomos, com destaque para os átomos bivalentes e trivalentes81
- Figura 6. 4** – Esquema simplificado da metodologia empregada para obtenção dos nanotubos de GaAs a partir dos planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1).....84

Figura 6. 5 – Visualização frontal e superior dos modelos de planos cristalinos $\{[(\text{GaAs})_2]_6\}_5(1\ 0\ 0)$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_2(1\ 1\ 0)$ e $\{[(\text{GaAs})_2]_6\}_5(1\ 1\ 1)$, com seus respectivos nanotubos.....	85
Figura 6. 6 – Representação da curvatura do modelo $(1\ 0\ 0)\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_5$ plano cristalino até atingir a geometria de um nanotubo, utilizando-se os ângulos α igual a 90° , 180° e 240° ..	88
Figura 6. 7 – Representação do cálculo da energia de enrolamento para o modelo $\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_1$ do plano cristalino $(1\ 1\ 1)$ até atingira a geometria de um nanotubo.....	90
Figura 6. 8 – Raios e curvaturas calculados para alguns modelos de planos cristalinos sem curvatura, planos curvos e nanotubos $(1\ 0\ 0)$, $(1\ 1\ 0)$ e $(1\ 1\ 1)$	91
Figura 6. 9 – Variação de energia em função da curvatura das geometrias não otimizadas de planos cristalinos, estruturas curvas e nanotubos, (a) $(1\ 0\ 0)$, (b) $(1\ 1\ 0)$ e (c) $(1\ 1\ 1)$, variando-se a quantidade de unidades básicas por nível (n).....	93
Figura 6. 10 – Variação de energia em função da quantidade de níveis (n) correspondente aos planos cristalinos, planos curvos e nanotubos do tipo $(1\ 0\ 0)$ (a), $(1\ 1\ 0)$ (b) e $(1\ 1\ 1)$ (c).....	95
Figura 6. 11 – (a) <i>Output</i> utilizado para otimização do nanotubo $\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_2(1\ 1\ 0)$ utilizando o método PM7, (b) visualização da geometria do nanotubo $\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_2(1\ 1\ 0)$.	98
Figura 6. 12 – Vista frontal e superior do modelo de nanotubo $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_4$ simulado do plano $(1\ 0\ 0)$ antes e após o processo de otimização com o método PM7.....	100
Figura 6. 13 – Gráficos de otimização dos nanotubos obtidos a partir dos planos $(1\ 0\ 0)$ (a),	102
Figura 6. 14 – Gráficos de variação de energia calculada entre os modelos de nanotubos otimizados, planos cristalinos e nanotubos não otimizados.....	106
Figura 6. 15 – variação de energia calculada entre os modelos otimizados de nanotubos isômeros $(1\ 0\ 0)$, $(1\ 1\ 0)$ e $(1\ 1\ 1)$	109
Figura 6. 16 – Representação da ponta de Ga, ponta de As e meio dos nanotubos otimizados de GaAs (a) $(1\ 0\ 0)$, (b) $(1\ 1\ 0)$ e (c) $(1\ 1\ 1)$	111
Figura 6. 17 – Geometrias assimétricas de nanotubos de carbono obtidas durante estudo computacional.....	115
Figura 6. 18 – Representação do vetor (\vec{d}) utilizado para o cálculo das distâncias de ligação Ga-As nos nanotubos $(1\ 0\ 0)$, $(1\ 1\ 0)$ e $(1\ 1\ 1)$	117
Figura 6. 19 – Visualização dos modelos de nanotubo (a) $\{[(\text{GaAs})_2]_8\}_2(1\ 0\ 0)$ e (b) $\{[(\text{GaAs})_2]_8\}_4(1\ 0\ 0)$ não otimizados com destaque para as pontas de Ga, pontas de As e meio.....	118

Figura 6. 20 – Representação do sentido em que ocorre o aumento do número de ordem dos átomos de Ga e As nos modelos de nanotubos $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_4(1\ 0\ 0)$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_3(1\ 1\ 0)$ e $\{[(\text{GaAs})_2]_6\}_4(1\ 1\ 1)$	121
Figura 6. 21 – Cargas de Mulliken em função do número do átomo para os modelos de nanotubos (a) $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_4(1\ 0\ 0)$ e $\{[(\text{GaAs})_2]_8\}_4(1\ 0\ 0)$, (b) $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_3(1\ 1\ 0)$ e $\{[(\text{GaAs})_2]_7\}_3(1\ 1\ 0)$, (c) $\{[(\text{GaAs})_2]_6\}_4(1\ 1\ 1)$ e $\{[(\text{GaAs})_2]_8\}_4(1\ 1\ 1)$	123
Figura 6. 22 – Representação dos átomos de Ga e As ao longo dos nanotubos do tipo (1 0 0)	126
Figura 6. 23 – Representação dos átomos de Ga e As ao longo dos nanotubos do tipo (1 1 0)	130
Figura 6. 24 – Representação dos átomos de Ga e As ao longo dos nanotubos do tipo (1 1 1)	132
Figura 6. 25 – DOS calculado usando o método B3LYP/6-31G PM7 para os modelos de nanotubos $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_2(1\ 0\ 0)$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_4(1\ 0\ 0)$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_3(1\ 1\ 0)$, $\{[(\text{GaAs})_2]_8\}_4(1\ 1\ 0)$ e $\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_5(1\ 1\ 1)$, $\{[(\text{GaAs})_2]_9\}_5(1\ 1\ 1)$	135
Figura 6. 26 – Contribuição dos orbitais atômicos para os átomos de Ga e As nas bandas de valência e condução dos tipos de nanotubos (1 0 0) (a) e (b), (1 1 0) (b) e (c), (1 1 1) (d) e (e)	1406
Figura 6. 27 – Vista frontal e superior de alguns nanotubos dos tipos (1 1 0) e (1 1 1) que apresentam deformações estruturais	138

LISTA DE TABELAS

Tabela 5. 1 – Coordenadas cartesianas calculadas para os átomos que formam as unidades básicas que representam os planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), utilizando como referencial os parâmetros de rede a, b e c.....	42
Tabela 5. 2 – Frações dos parâmetros de rede a, b e c, utilizados para translação das unidades básicas e crescimento dos planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1)	45
Tabela 5. 3 – Quantidade de unidades básicas por nível (n), e quantidade de níveis (m) adotados para simulação dos planos cristalinos	46
Tabela 6. 1 – Energias e variação relativa de energia para os planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), calculadas em função da quantidade de unidades básicas por nível (n), utilizando o método semi-empírico PM7	72
Tabela 6. 2 – Energias e variação relativa de energia para os planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), calculadas em função da quantidade de níveis (m), utilizando o método semi-empírico PM7	74
Tabela 6. 3 – Energias calculadas para os isômeros dos planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) utilizando o método semi-empírico PM7.....	77
Tabela 6. 4 – Número de ligações químicas (nlig) e quantidade de valências livres (nval), calculadas para os isômeros (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1).....	80
Tabela 6. 5 – Nomenclatura empregada para a identificação dos tipos de nanotubos	83
Tabela 6. 6 – Energias calculadas utilizando o método semi-empírico PM7 para os modelos de nanotubos isômeros (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1).....	108
Tabela 6. 7 – Diâmetros médios calculados para alguns modelos de nanotubos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1).....	113
Tabela 6. 8 – Distâncias médias de ligação (Ga-As) para os modelos de nanotubos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), calculadas utilizando-se o método semi-empírico PM7	119
Tabela 6. 9 – Notações utilizadas para descrever as transferências de carga entre os átomos de Ga e As	125
Tabela 6. 10 – Valores de gap calculados para alguns modelos de nanotubos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) utilizando o método semi-empírico PM7, e os métodos ab initio B3LYP e HF com a base 6-31G.....	136
Tabela 6. 11 – Gaps de algumas geometrias obtidas a partir do Arseneto de Gálio	141

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	19
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 – Nanotecnologia	20
2.2 – Nanotubos	22
2.3 – Arseneto de Gálio	27
3 – MÉTODOS TEORICOS	31
4 – OBJETIVOS	35
4.1 – Objetivo Geral.....	35
4.2 – Objetivos Específicos	35
5 – METODOLOGIA	37
5.1 – Simulação dos planos cristalinos	37
5.2 – Planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1)	40
5.3 – Particularidades para a construção do plano (1 0 0).....	46
5.4 – Enrolamento dos planos cristalinos	47
5.5 – Estruturas curvas.....	52
5.6 – Cálculo da Energia dos planos cristalinos	54
5.7 – Cálculo da energia de enrolamento.....	58
5.8 – Otimização dos nanotubos de GaAs	59
5.9 – Cálculo da variação de energia dos nanotubos otimizados	60
5.10 – Diâmetro médio	62
5.11 – Cálculo das distâncias de ligação e cargas de Mulliken.....	64
5.12 – Gap e densidade de estados	66
6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
6.1 – Energias dos planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1).....	70
6.2 – Nanotubos de GaAs	83
6.1 – Estruturas curvas e cálculo da energia de enrolamento.....	86
6.2 – Otimização dos nanotubos utilizando coordenadas cartesianas	97
6.3 – Variação de energia nanotubos otimizados	105
6.4 – Diâmetros médios	110
6.5 – Distâncias de ligação	116
6.6 – Cargas de Mulliken.....	120
6.7 – Gap e Densidade de estados	133
7 – CONCLUSÕES	142

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 145

APÊNDICE A – Algoritmos desenvolvidos para construção dos planos cristalinos, nanotubos e coleta do Gap..... 157

1 – INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a busca pelo desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos para diversas aplicações tecnológicas, tem sido o foco de inúmeras pesquisas entre a comunidade científica e industrial, tendo-se como objetivo principal uma maior eficiência dos dispositivos eletrônicos, através do controle e modificação das propriedades dos materiais utilizados na sua fabricação (CHANDIRAMOULI, 2015; BUSSONE *et al.*, 2015).

Os compostos formados por elementos dos grupos III e V da tabela periódica apresentam-se como candidatos promissores para a aplicação tecnológica, pois podem apresentar propriedades eletrônicas ou magnéticas, dependendo do arranjo dos átomos, do tipo de estrutura ou de defeitos na estrutura.

Dentre as estruturas que podem ser obtidas a partir do arseneto de gálio (GaAs), as geometrias com formato tubular são as que apresentam uma menor quantidade de informações relacionadas à conformação, estabilidade e propriedades (KARAMAMIS *et al.*, 2011), sendo encontrada experimentalmente apenas em associação com o InAs, formando estruturas tubulares com duas camadas (CHEN; DING; WU, 2013). Neste sentido, o presente estudo tem como objetivo a análise da estabilidade de formação dos nanotubos de GaAs a partir dos planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) do cristal zinco blenda.

Para estudar as geometrias de planos cristalinos e nanotubos foram utilizados os métodos mecânico-quânticos semi-empírico PM7, e *ab initio* B3LYP e HF com as bases 3-21G e 6-31G.

2 – Revisão Bibliográfica

2.1 – Nanotecnologia

Os primeiros relatos e discussões em relação à nanotecnologia foram feitos durante a segunda metade do século XX por Richard Feynman e Eric Drexler, no período de 1960-1986 (LARRY, 2010), surgindo no cotidiano científico através da necessidade da indústria eletrônica de reduzir o tamanho dos chips e dispositivos eletrônicos, viabilizando o desenvolvimento econômico (MANGEMATIN, V.; WALSH, S., 2012). Desde então a nanotecnologia vem sendo vista como uma área fundamental para o avanço científico e desenvolvimento tecnológico.

Muitas das definições descritas na literatura para o termo “nanotecnologia” referem-se ao tamanho das estruturas e dispositivos obtidos, bem como para a classificação de materiais diversos, tais como materiais nanocristalinos, nanocompósitos, nanomateriais a base de carbono (nanotubos de carbono), e os nanomateriais metálicos (óxido de alumínio) (HUSSEIN, 2015). Segundo a Iniciativa Nacional de Nanotecnologia dos Estados Unidos (NNI), a nanociência é o estudo e manipulação da matéria em escala nanométrica, através da síntese, caracterização e manipulação (ADAMS; BARBANTE, 2013), visando o desenvolvimento de novos materiais, que geralmente apresentam uma ou duas dimensões com tamanho inferior a 100 nm (SAVOLAINEN *et al.*, 2010).

Os materiais e dispositivos obtidos em escala nanométrica possuem dimensões consideravelmente bem menores que os materiais macroscópicos, que geralmente estão entre 1 e 100 nanômetros, e apresentam propriedades características, as quais podem ser alteradas através da mudança no arranjo atômico dos átomos e moléculas (HANUS; HARRIS, 2013), o que faz com que

sejam descobertas novas propriedades e fenômenos que são característicos dos nanomateriais (ZENG, 2012).

Os nanomateriais quando comparados com os seus homólogos em escala macroscópica, preservando-se a estequiometria do composto, apresentam propriedades e características diferenciadas tais como a melhoria de propriedades eletromagnéticas, atividade catalítica, propriedades farmacocinéticas, estabilidade térmica, resistência mecânica, flexibilidade e ductilidade (GAJEWICK *et al.*, 2012).

Como o universo da nanoescala possui um comportamento diferenciado em relação ao universo macroscópico as leis da mecânica clássica não são suficientes para explicar e entender as propriedades e características dos materiais nanométricos, tornando-se necessário o emprego das leis da mecânica quântica, os quais auxiliam e fornecem argumentos plausíveis para a compreensão e entendimento das propriedades e fenômenos que são apresentadas por essa classe de materiais (ADAMS; BARBANTE, 2013; EISBERG; RESNICK, 1979).

As propriedades físicas e químicas dos nanomateriais são dependentes de alguns fatores tais como: tipos de átomos na estrutura, arranjo tridimensional, geometria, tamanho e área superficial. A combinação desses fatores é um requisito fundamental para a descoberta de novas propriedades e aplicações tecnológicas, bem como para o avanço de conhecimentos fundamentais e práticos em relação à nanotecnologia que são necessários para a fabricação de novos materiais (ADAMS; BARBANTE, 2013).

Dentre as várias áreas em que os nanomateriais são aplicados podem se destacar a microeletrônica, medicina, engenharia sendo empregados principalmente como dispositivos elétricos (condutores e semicondutores), sensores químicos, tintas para revestimento, células solares, células de

bicombustíveis, catalisadores e dispositivos para armazenamento de dados, dentre outras aplicações (SAHOO, S. K.; PARVEEN, S.; PANDA, J. J., 2007).

Dentre as propriedades e características que estes materiais podem apresentar, pode se destacar a resistência mecânica, a estabilidade, condutividade térmica, elétrica, comportamento magnético e reatividade química (HUSSEIN, 2015). O que torna possível a sua aplicação em diversos setores tais como: agrícolas, alimentícios (HANDFORD *et al.*, 2015), tecnológicos, comunicação e terapêuticos (CANCINO *et al.*, 2014).

De acordo com Fonseca e Pereira (2014) e Arnaldi e Tyshenko (2014) o campo da nanociência e nanotecnologia é um campo promissor para promover o avanço tecnológico e desenvolvimento econômico do país devido a gama de aplicações em que os nanomateriais podem ser empregados.

2.2 – Nanotubos

Em 1991, seis anos após a descoberta feita por Kroto, Kurl e Smalley, Sumio Iijima na tentativa de reproduzir a síntese dos fulerenos observou a deposição de um novo material sobre os elétrodos utilizados para a obtenção dos fulerenos (IIJIMA, 1991; KROTO, 1985), classificando-o como pequenas agulhas formadas por átomos de carbono. Através de análises utilizando microscopia eletrônica observou-se que estas agulhas possuíam uma perfeita estrutura tubular com diâmetros médios entre 22 e 55 Å, comprovando assim a possibilidade levantada em 1990 por Rick Smalley de se obter estruturas tubulares a partir do alongamento de moléculas de C₆₀ (ZAMOLO; VAZQUEZ; PRATO, 2013).

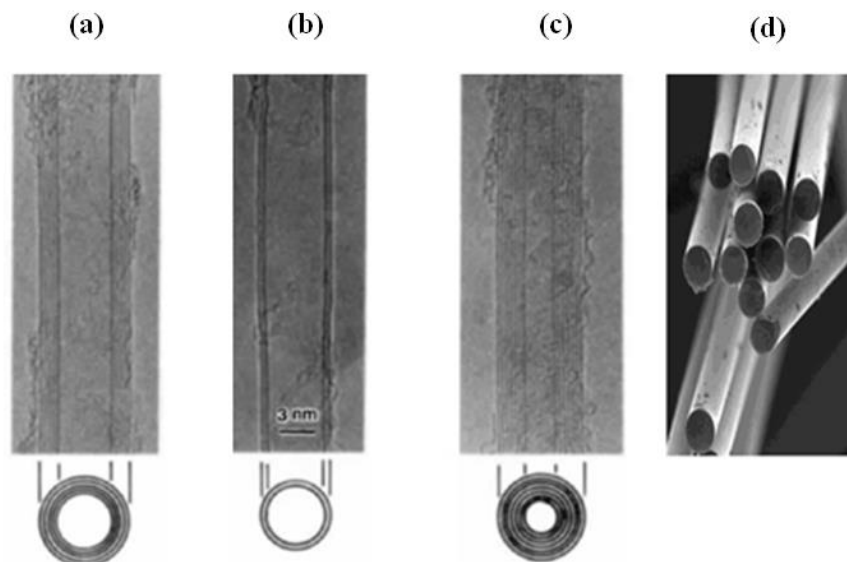
Através dos métodos de caracterização Iijima notou que essas estruturas eram formadas por dois ou mais tubos de raios concêntricos, atribuindo então a

estas estruturas o nome de nanotubos de carbono *multiwalled* ou paredes múltiplas (MWNTs), (IJIMA, 1991; GOHARDANI; ELOLA; ELIZETXEA, 2014).

Um ano após a descoberta dos nanotubos de carbono *multiwalled* Iijima, Ichihashi e Bethune conseguiram sintetizar nanotubos de carbono contendo apenas uma parede (ZAMOLO; VAZQUEZ; PRATO, 2015). Estas geometrias ficaram conhecidas como nanotubos de carbono *singlewalled* representados como (SWNCTs), devido ao fato de possuírem apenas um tubo, com diâmetro médio entre 4-30 Å e comprimento na ordem de micrometros (LIJIMA, 2002; ZARBIM; OLIVEIRA, 2013; ZAMOLO; VAZQUEZ; PRATO, 2015).

Na Figura 2.1 é mostrada a micrografia eletrônica de nanotubos de carbono obtida por Iijima durante a síntese de nanotubos de carbono.

Figura 2.1 – Micrografias eletrônicas de nanotubos de carbono (a) formado por 5 folhas de grafite com diâmetro de 67 Å, (b) formando por duas folhas de grafite com diâmetro de 55 Å, (c) formado por 7 folhas de grafite com diâmetro de 65 Å, (d) nanotubos *singlewalled*



Fonte: IJIMA, 1991; GREEF *et al.*, 2015 – Adaptada.

Desde então diversos métodos e rotas sintéticas têm sido propostos para a obtenção dos nanotubos de carbono, sendo que as principais técnicas empregadas nos últimos anos para a fabricação de nanotubos são o método de descarga em arco, o método de ablação em laser e o método de deposição química de vapor (LAWAL, 2016). Entre estas três técnicas o método de deposição química de vapor representado por (CVD) é o mais utilizado, por ser um processo químico baseado na deposição de um material químico sobre um substrato, utilizando um catalisador metálico, através da sua introdução em uma câmara de gás reativo submetida à altas temperaturas (GREEF *et al.*, 2015) permitindo o controle do diâmetro, comprimento e tipo de nanotubo obtido, podendo ser *singlewalled* ou *multiwalled* (YANG *et al.*, 2014).

Segundo Valencia e colaboradores (2014), e Favata e Guidugli (2014) os nanotubos de carbono podem ser divididos em três classes considerando-se uma folha de grafeno e o ângulo entre um vetor *quiral*, que determinará o sentido de enrolamento e conseqüentemente a conformação adotada, podendo ser *zigzag*, *armchair* ou *quiral*. Desta forma o vetor *quiral* pode ser escrito em função dos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 como sendo:

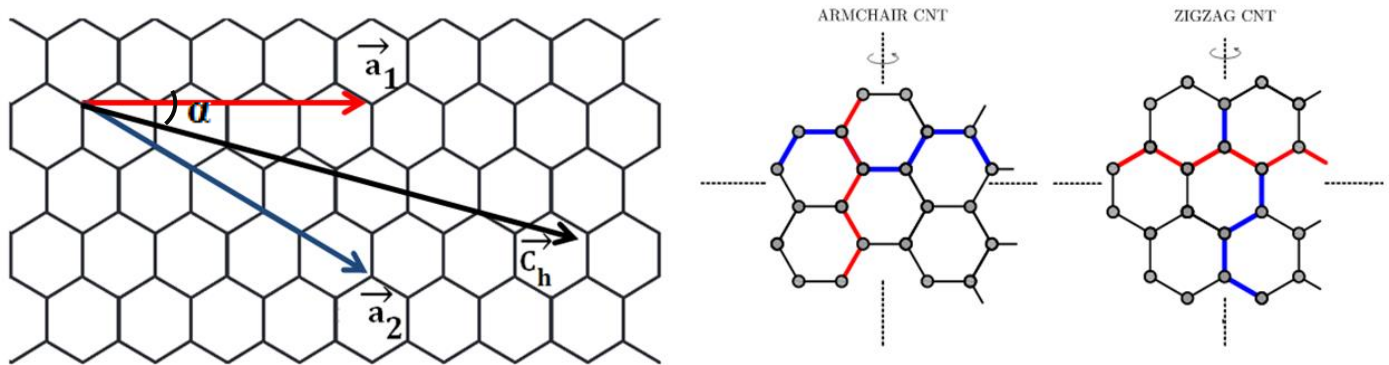
$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (2.1)$$

Sendo (\vec{C}_h) o vetor *quiral*, n e m os índices de translação, que correspondem à quantidade de átomos por nível e a quantidade de níveis, e \vec{a}_1 e \vec{a}_2 os vetores escritos no plano de grafeno para determinar o sentido de enrolamento (BENGUEDIAB *et al.*, 2014), assim como mostrado na Figura 2.2.

Para que ocorra a formação dos nanotubos de carbono com a conformação *zigzag*, *armchair* ou *quiral*, é necessário que o ângulo (α) formado através dos vetores (\vec{a}_1 e \vec{a}_2) com o vetor *quiral* (\vec{C}_h) estejam entre 0 e 30°. A escolha entre estas conformações é feita utilizando-se os pares (n,m) utilizados para formar a rede hexagonal, quando (n = m) ocorre à formação dos nanotubos *armchair*, se

($n, m = 0$) ocorre a formação dos nanotubos *zigzag*, se ($n \neq m, m > 0$) tem-se os nanotubos na conformação *quiral* (HERBST; MACÊDO; ROCCO, 2004; ROMERO *et al.*, 2002).

Figura 2. 2 – Representação do vetor *quiral* (\vec{C}_h) e dos vetores (\vec{a}_1) e (\vec{a}_2), destacando-se os sentidos de enrolamento *zigzag* e *armchair*



Fonte: FAVATA; GUIDUGLI, 2012 – Adaptada.

Em 1992 R. Tenne conseguiu observar experimentalmente em uma atmosfera de H_2S_2 a formação de filmes finos de (WS_2), crescidos sobre uma matriz de tungstênio, que através das análises de microscopia eletrônica revelaram que estes filmes finos eram formados em maior parte por estruturas cilíndricas com tamanhos entre 100 e 1000 Å (TENNE *et al.*, 1992).

Através de uma analogia estrutural entre o grafeno e alguns compostos inorgânicos bidimensionais, tais como o dissulfeto de tungstênio (WS_2), pesquisadores observaram a possibilidade em se obter nanotubos e fulerenos, desenvolvendo-se um interesse significativo em relação à morfologia, síntese e estudo dessa nova classe de materiais (TENNE; SEIFERT, 2009; GOLDBERGER; FAN; YANG, 2006; RAO; NATH, 2003; ROTHSCHILD; LOAN; TENNE, 2000).

De acordo com Remskar, até 2004 foram sintetizados seis famílias de nanotubos inorgânicos envolvendo metais de transição em associação com calcogênitos, óxidos, terras raras, halogênios, bem como nanotubos obtidos através de elementos metálicos ou da mistura de fases e dopagem de metais.

Segundo Tenne e Redlich (2010), alguns fatores tais como: diâmetro, comprimento, interação entre os átomos e temperatura podem interferir diretamente no processo de obtenção dos nanotubos. Estudos teóricos descrevem que a formação de nanotubos finos, ou seja, com diâmetros pequenos é pouco favorável devido à tensão gerada na estrutura, desta forma a formação de estruturas tubulares com diâmetros maiores é mais favorável devido a menor tensão na estrutura promovendo uma estabilização nas pontas destas geometrias (REMSKAR, 2004).

Os materiais bidimensionais tais como os nanotubos, apresentam características intrínsecas que estão diretamente associadas ao tipo de estrutura e distribuição dos átomos, resultando em propriedades específicas podendo ser elétricas ou magnéticas (GUO *et al.*, 2015). A maior parte dos nanomateriais inorgânicos revelam diversas propriedades de valor tecnológico principalmente em indústrias de semicondutores (NAGARANJAN; CHANDIRAMOULI, 2014).

Desde a sua descoberta os nanotubos de carbono e os inorgânicos têm sido o foco de inúmeras pesquisas devido ao fato de apresentarem propriedades mecânicas, ópticas, eletrônicas e estruturais, o que faz com que seja um material atrativo para uma vasta gama de aplicações em diversas áreas (LAWAL, 2016) tais como nanoeletrônica, nanomedicina, nanobiotecnologia (ANSARI; MIRNEZHAD; SADEGHI, 2015) entre outras.

Dentre as propriedades apresentadas pelos nanotubos podem-se se destacar a condutividade elétrica e térmica, resistência mecânica, elevada área superficial e (ZAO *et al.*, 2015; GOULART; MORAES; MASCARO, 2016),

estas propriedades fazem com que sejam propostas inúmeras aplicações para estes materiais, que vão desde a sua utilização em reforços para nanocompósitos, dispositivos de armazenamento, células solares, catalisadores (WEI *et al.*, 2015), biossensores, engenharia de tecidos, carreadores de fármacos (CANCINO; MARANGONI; ZUCOLOTTO, 2014), monitores de telas planas, sensores químicos, eletrodos, capacitores, baterias (SOLDANO, 2015).

Segundo Rondinelli e colaboradores (2015), nos últimos anos vêm se aumentando cada vez mais a demanda pelo desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados por parte das indústrias, consumidores e governos, em busca de novas propriedades, de modo a auxiliar e promover a melhora e o desenvolvimento de novas tecnologias, bem como o crescimento econômico (RONDINELLI; KIOUPAKIS, 2015). Nesta perspectiva os nanotubos apresentam-se como sendo um material promissor no desenvolvimento de novos materiais bem como no desenvolvimento de novas tecnologias, devido a sua gama de propriedades e aplicações (SOLDANO, 2015).

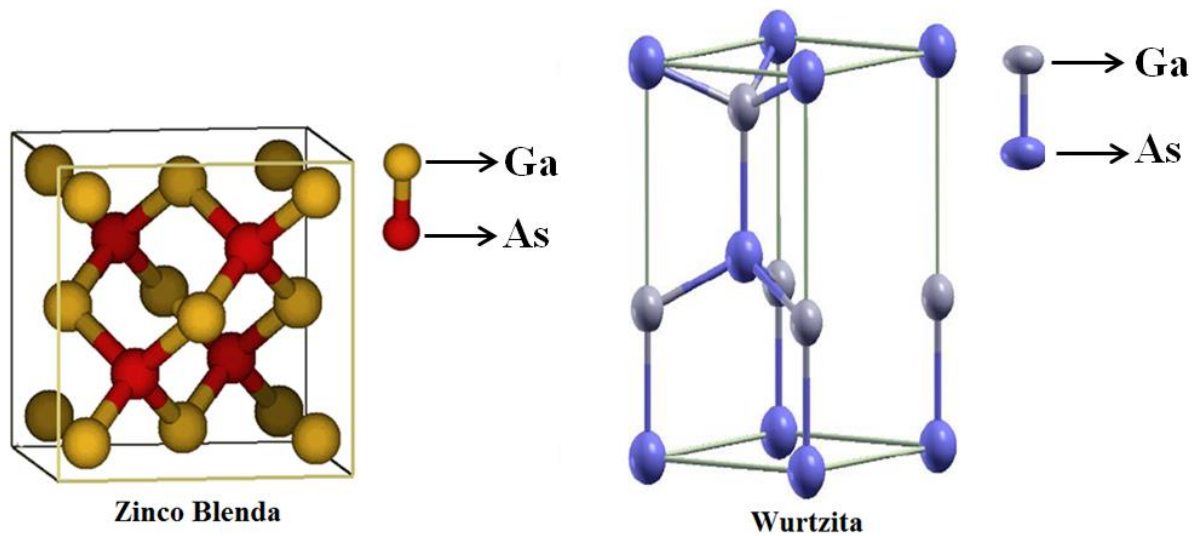
2.3 – Arseneto de Gálio

Segundo Pusep e colaboradores (2013), no arseneto de gálio os átomos de Ga (grupo III), e As (grupo V) estão ligados covalentemente, podendo ser encontrado em duas fases de cristalização distintas, que são, zinco blenda (ZB) e wurtzita (WB), representadas na Figura 2.3. Sendo a fase zinco blenda a que apresenta maior estabilidade, enquanto a fase wurtzita necessita de um fator externo tal como campo elétrico, ou fornecimento de energia térmica para sua formação.

Na fase zinco blenda (ZB), os átomos de Ga e As possuem posições fixas e definidas no retículo cristalino, na qual a menor unidade que representa o

retículo cristalino pode ser escrita em função dos parâmetros de rede (a , b e c), como sendo Ga $(0, 0, 0)$ e As $(1/4, 1/4, 1/4)$ (ZAARI *et al.*, 2013).

Figura 2.3 – Representação das fases de cristalização zinco blenda (ZB) e wurtzita para o GaAs



Fonte: MIGUEL; GLADYS; CESAR, 2014 – Adaptado.

Uma das características da fase zinco blenda é a coordenação tetraédrica que os átomos apresentam no retículo cristalino, para o GaAs cada átomo de Ga encontra-se ligado a quatro átomos de As, e cada átomo de As encontra-se ligado a quatro átomos de Ga (PADILHA, 2000).

De acordo com as notações desenvolvidas por Bravais, a estrutura zinco blenda encontra-se dentro do grupo cristalográfico das redes cúbicas de face centrada (CFC), onde os átomos de Ga estão localizados nas faces e vértices do cubo, e os átomos de As estão localizados no interstício. Esta estrutura é adotada por diversos compostos formados por elementos dos grupos III-V e II-VI da tabela periódica como sendo a forma mais estável (TONG *et al.*, 2014).

Segundo Elyukhin (2011) e Murri e colaboradores (2002) a estrutura cristalina adotada pelos compostos formados entre os elementos dos grupos III-V da tabela periódica, desempenha um papel importante sobre as propriedades elétricas e ópticas destes materiais. Onde a distribuição dos átomos dentro da célula unitária pode resultar em diferentes formas de interação e alterações nas propriedades apresentadas.

Os compostos formados por elementos dos grupos III-V da tabela periódica têm desenvolvido um grande interesse devido às propriedades apresentadas, que podem ser eletrônicas ou magnéticas dependendo do arranjo dos átomos, do tipo de estrutura ou da criação de defeitos, tornando-se o foco de estudos teóricos e experimentais (ABDICHE; ABID; BOUAZA, 2010; NAVAMATHAVA *et al.*, 2007). O que faz com que sejam amplamente empregados em diversas áreas como na nanotecnologia, tecnologia da informação e biotecnologia (RATHI; SIKDER; ADHIKARI, 2012), eletrônica e fônica (MANGALA; ROY, 2015), sendo empregados principalmente na fabricação de novos dispositivos de comunicação, sensores químicos, sensores biológicos, *chips* integrados e dispositivos para armazenamento de dados (HASEGAWA; AKAZAWA, 2008).

Dentre os compostos formados por elementos dos grupos III-V, o GaAs é considerado o mais promissor quando comparado aos compostos GaSb, GaN, e GaP, devido a sua mobilidade eletrônica e estabilidade, tornando-o um candidato em potencial para substituir o silício (Si) na fabricação de dispositivos eletrônicos (ZAARI *et al.*, 2013).

De acordo com os estudos de Moll e colaboradores (2008), utilizando o método teórico *ab initio* DFT (*Density functional theory*) para calcular o potencial químico e a energia das superfícies, no arseneto de gálio (GaAs) as três superfícies (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) são estáveis, devido a sua estabilidade

energética e termodinâmica que é obtida através do relaxamento destas superfícies.

Dentre os vários planos cristalinos presentes na estrutura zinco blenda do arseneto de gálio, os que apresentam um maior interesse tecnológico são os planos (1,0,0) e (1,1,0) pois apresentam características semicondutoras e uma clivagem espontânea o que viabiliza a sua aplicação experimental (DONKOR, 2001). De acordo com Tong e colaboradores (2014), o estudo destas superfícies tem se mostrado promissor devido as diferentes propriedades que estas podem apresentar, dependendo das formas de interação entre os átomos, estabilidade, dopagem e interação com outras superfícies.

A superfície (1 0 0) consiste em camadas alternadas de átomos de Ga e As separados por uma distância de aproximadamente 1,45 Å, ocorrendo à formação de uma região saturada por átomos de Ga e uma região saturada por átomos de As (WANG *et al.*, 2010).

Segundo YI e colaboradores (2003), a superfície (1 1 0) do GaAs é formada por átomos de Ga e As arranjados em uma conformação *zigzag* ao longo da direção (1 1 0). Esta conformação *zigzag* é adotada devido a melhor distribuição da densidade eletrônica, apresentando assim a superfície (1 1 0) uma maior estabilidade nesta conformação com a presença de átomos bi e trivalentes ao longo da superfície.

Nos últimos anos houve um aumento significativo em relação ao estudo das estruturas em que o GaAs pode ser encontrado a fim de se avaliar a relação entre estrutura e propriedades apresentadas, neste sentido estudos teóricos e experimentais relatam a formação de clusteres de GaAs (SYUM; WOLDEGHEBRIEL, 2014), nanofios (BOLAND *et al.*, 2015), ligas ternárias (AFZAL; DEVARAJAN; IBRAHIM, 2015; LLAHI, *et al.*, 2013), e nanotubos (SUN *et al.*, 2013; GHOSH *et al.*, 2007).

Dentro da classe dos compostos semicondutores o arseneto de gálio (GaAs) tem sido estudado extensivamente nos últimos anos (ZIANE *et al.*, 2015; SAAD; VELICHKO, 2011) devido a uma ampla combinação de propriedades físicas e químicas, das quais pode se destacar a mobilidade eletrônica, resistência mecânica e térmica, viabilizando a utilização desse composto para o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos eletrônicos e ópticos (ZHOU *et al.*, 2013; CHANDIRAMOULI, 2015), tais como LED's (*Ligth Emmiting Diode*), lasers (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*), diodos (STEIAUF *et al.*, 2014), transistor (BARRON, 2011), células solares, fotodetectores e nanofios (JOYCE *et al.*, 2011), tornando-o um concorrente em potencial quando comparado ao silício (DAS *et al.*, 2013).

3 – MÉTODOS TEÓRICOS

Desde o surgimento da mecânica quântica e a sua aplicação em sistemas químicos, utilizando aproximações em conjunto com recursos computacionais de software e hardware, tem se despertado um interesse significativo na comunidade científica para estudos de sistemas químicos utilizando como ferramenta os métodos teóricos (MCCOY; SCUSERIA, 2014).

Pode se dizer que a evolução da química teórica nas últimas décadas deve-se a precisão apresentada pelos cálculos numéricos envolvidos nos métodos, bem como a possibilidade de controle de algumas condições durante a simulação de estruturas e sistemas químicos, tais como, temperatura, quantidade de átomos e estados de oxidação (THIEL, 2011).

Devido à melhoria do desempenho computacional em função do desenvolvimento de novos *hardwares* vem se desenvolvendo diversos métodos para aplicações teóricas no estudo e previsão de novos sistemas químicos, bem

como as propriedades apresentadas. Dentre os métodos empregados em estudos teóricos dentro da área da química pode se destacar os métodos DFT (Density Functional Theory) e HF (Hartree Fock).

O surgimento de novos métodos teóricos bem como a sua disponibilidade para utilização fazem com que o estudo teórico e computacional seja popularizado entre diversos grupos de pesquisa podendo ser experimentais e teóricos localizados em diferentes regiões e países, aplicando estes métodos no estudo de diferentes sistemas químicos com diversos objetivos (BATISTA; GRIMME; REIHER, 2011; NOEL *et al.*, 2008).

O estudo teórico de geometrias e sistemas químicos baseiam se diretamente na resolução da equação proposta por Erwin Schrodinger em 1925, com o objetivo de se descrever a energia de um sistema formado por n átomos. A equação (3.1) representa de forma compacta a equação de Schrodinger independente do tempo, utilizando a notação de operadores.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

Sendo Ψ a função de onda molecular, E a energia e \hat{H} o operador Hamiltoniano da energia, que corresponde à energia total do sistema, que é obtida através da somatória entre a energia cinética e potencial (SILVA, 2009). De forma expandida o operador Hamiltoniano da energia pode ser expresso como sendo:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1^2}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.2)$$

Na equação (3.2), Z_A e Z_B representam as cargas dos átomos A e B, R_{AB} representa a distância nuclear entre os átomos A e B, e ∇_i^2 e ∇_A^2 representam os operadores Laplacianos em relação ao i -ésimo elétron e núcleo. Em termos de energia os dois primeiros termos correspondem à energia cinética dos elétrons e

dos núcleos, o terceiro termo corresponde à interação atrativa entre os núcleos e os elétrons, e o quarto e quinto termo correspondem a interações repulsivas elétron-elétron e núcleo-núcleo.

Para resolução da equação (3.1), é necessário ter conhecimento da função de onda molecular Ψ , que é característica de cada átomo, molécula ou sistema molecular. No entanto, a resolução analítica da equação de Schrodinger possui um elevado grau de complexidade, tornando possível a sua resolução com precisão apenas para o átomo de hidrogênio (RAMACHANDRAN; DEEPA; NAMBOORI, 2008).

Devido ao grau de complexidade encontrado na resolução da equação de Schrodinger para sistemas moleculares complexos, tais como, estruturas cristalinas, nanotubos ou proteínas, faz-se necessário à utilização de algumas aproximações, bem como, a utilização de parâmetros experimentais para possibilitar uma resolução aproximada (RAMACHANDRAN; DEEPA; NAMBOORI, 2008). Dependendo do tipo de aproximação utilizada os métodos mecânico quânticos podem ser classificados em semi-empíricos e *ab initio* (STEWART, 1989).

Os métodos semi-empíricos em contraste com os métodos *ab initio* utilizam parametrizações a partir de dados experimentais (DEWAR, et al., 1985). Uma das vantagens dos métodos semi-empíricos está na velocidade dos cálculos, e no tamanho dos sistemas químicos em que este método pode ser empregado (CUBO *et al.*, 2004). Devido à utilização de dados empíricos nas parametrizações estes métodos apresentam menor precisão em comparação com os métodos *ab initio*. No entanto, mesmo sendo menos precisos estes métodos se apresentam como fundamentais para previsão de tendências e comportamentos dos sistemas em que são aplicados (RAMACHANDRAN; DEEPA; NAMBOORI, 2008; ROGER, 2003).

Para o cálculo de propriedades termodinâmicas e estruturais os métodos semi-empíricos baseiam-se na camada de valência dos átomos envolvidos, considerando apenas os elétrons de valência para resolução da equação de Schrodinger, o que contribui diretamente para o aumento da velocidade do cálculo, bem como para a redução na precisão dos resultados obtidos (HEHRE, 2003).

O termo *ab initio* é derivado do Latim e significa “desde o princípio,” desta forma os métodos que são classificados como *ab initio* não utilizam aproximações experimentais, baseando-se principalmente em princípios teóricos (RAMACHANDRAN; DEEPA; NAMBOORI, 2008). Nestes métodos são utilizadas aproximações de caráter puramente matemáticas, de modo a se aumentar a precisão dos resultados obtidos e possibilitar uma convergência entre os resultados teóricos e experimentais.

Em comparação com os métodos semi-empíricos os métodos *ab initio* possuem um custo financeiro relativamente alto e exigem um maior recurso computacional para sua execução, pois demandam de um maior tempo de CPU, memória RAM e disco rígido para armazenamento dos *outputs* calculados, devido ao tamanho e extensão dos arquivos gerados.

Devido aos métodos *ab initio* considerarem todos os elétrons presentes no sistema, ou molécula estudada, pode se dizer que estes métodos apresentam uma descrição mais detalhada em relação aos métodos semi-empíricos e apresentam uma maior proximidade em relação aos fenômenos observados experimentalmente (LEWARS, 2004).

A associação entre os métodos semi-empíricos e *ab initio* possibilita a aplicação do estudo teórico computacional em diversas áreas da química, sendo empregados principalmente no estudo de estruturas eletrônicas, determinação de geometrias, estabilidade, análises de superfícies, determinação de propriedades mecânicas, elétricas e ópticas (WANG, *et al.*, 2014).

4 – OBJETIVOS

4.1 – Objetivo Geral

Estudar os nanotubos de GaAs obtidos a partir dos parâmetros de rede da célula unitária e de operações matriciais aplicadas sobre os planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) do cristal zinco blenda.

4.2 – Objetivos Específicos

- ✓ Desenvolver algoritmos em linguagem de programação *Shell Bash* do Linux para auxiliar na construção das geometrias obtidas.
- ✓ Escolher modelos de unidades básicas do cristal zinco blenda que representem os planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0), (1 1 1) e através de operações de translação construir as geometrias planares com diferentes quantidades de átomos de Ga e As por nível (n) e quantidade de níveis (m).
- ✓ Utilizar os métodos semi-empírico PM7 e *ab initio* DFT/B3LYP e HF para calcular a energia dos planos cristalinos construídos a partir dos valores de (n) e (m) adotados, de modo a se avaliar a estabilidade de formação das estruturas planares em função da quantidade de átomos por nível (n) e da quantidade de níveis (m).
- ✓ Simular a curvatura dos planos cristalinos até a formação dos nanotubos, utilizando como referencial os graus de curvatura iguais a 90°, 180° e 240°.
- ✓ Analisar a estabilidade de formação dos nanotubos de GaAs em comparação com os planos cristalinos e as estruturas curvas, utilizando como referencial as energias calculadas para as estruturas planares, de modo a se identificar a geometria que apresenta a maior estabilidade.

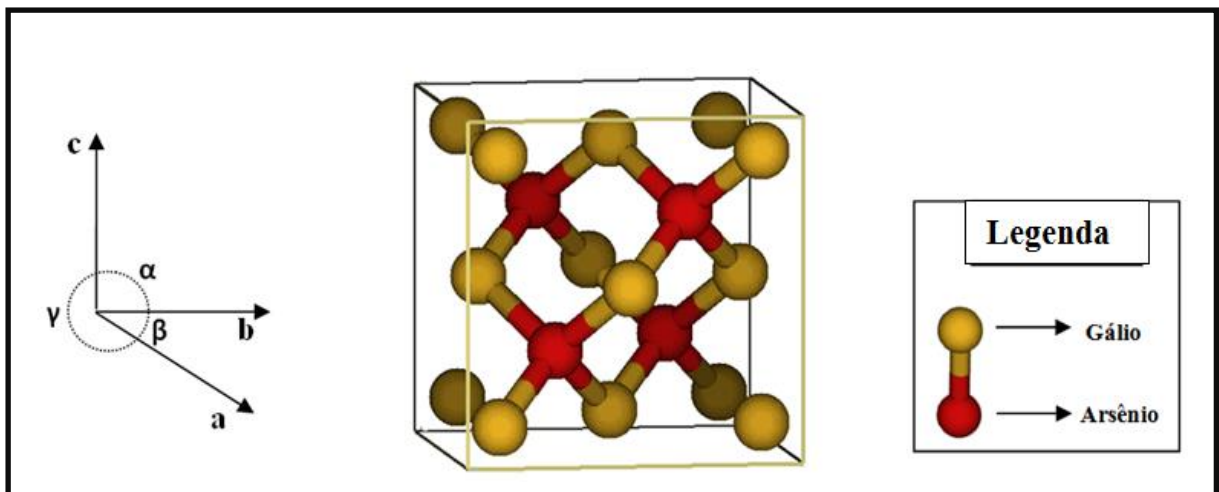
- ✓ Utilizando o método semi-empírico PM7 otimizar os nanotubos de GaAs do tipo (1 0 0), (1 1 1), (1 1 1), e calcular a energia destas geometrias após as otimizações.
- ✓ Calcular a variação de energia entre os nanotubos otimizados e os nanotubos não otimizados, nanotubos otimizados e os planos cristalinos e nanotubos otimizados e as estruturas curvas, a fim de avaliar a estabilidade de formação dos nanotubos após o processo de otimização em comparação com os planos cristalinos e estruturas curvas não otimizadas.
- ✓ Calcular as distâncias de ligação e os diâmetros médios dos nanotubos otimizados (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), em função do tipo de região (ponta de Ga, meio e ponta de As), de modo a se obter informações a respeito das distorções e da perda de simetria nestas regiões.
- ✓ Analisar as cargas de Mulliken para os átomos de Ga e As em função do tipo de região, de modo a se obter informações a respeito da transferência de carga entre as regiões.
- ✓ Através das energias dos orbitais moleculares HOMO e LUMO calcular o *Gap* e a densidade de estados (DOS) dos nanotubos obtidos a partir dos planos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) para se obter informações a respeito do seu caráter elétrico e sua variação em função do tipo de plano cristalino.

5 – Metodologia

5.1 – Simulação dos planos cristalinos

Os planos cristalinos estudados foram construídos utilizando como referencial os parâmetros de rede (a , b , c , α , β , γ) da estrutura cristalina do arseneto de gálio (GaAs), conhecida como zinco blenda (BARRON, 2011). Na Figura 5.1 tem-se a representação dos parâmetros de rede e da célula unitária do GaAs, onde os átomos de Ga são representados em amarelo, e os átomos de As em vermelho.

Figura 5.1 – Representação dos parâmetros de rede (a , b , c , α , β e γ) da célula unitária (GaAs) zinco blenda



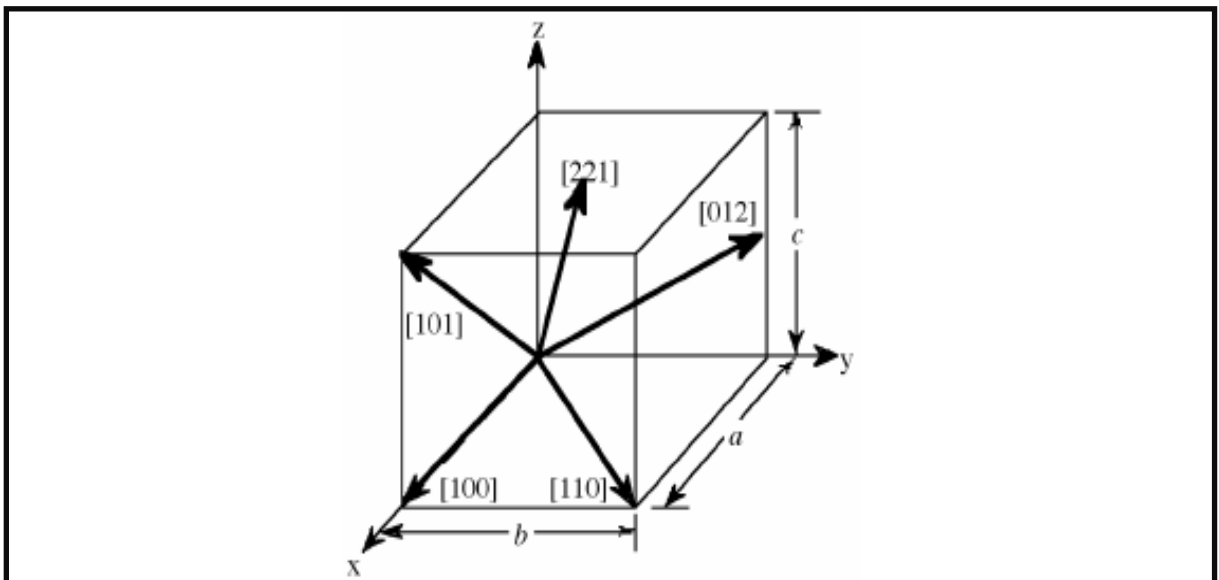
De acordo com Szwacki e colaboradores (2010), os cristais são formados por um conjunto de planos cristalinos igualmente espaçados, contidos em uma determinada região. A descrição destes planos cristalinos pode ser feita utilizando como ferramenta os índices de Miller.

A representação dos planos cristalinos obtidos foi feita utilizando-se os

índices de Miller (h, k, l), que podem ser entendidos como sendo uma representação vetorial dos planos atômicos no reticulado cristalino, estando diretamente relacionados aos eixos xyz do sistema cartesiano (BARROW; SMITH, 2013).

Na Figura 5.2, são representados alguns vetores que caracterizam a orientação e o sentido de crescimento de alguns planos dentro de um reticulado cristalino.

Figura 5. 2 – Representação de alguns planos cristalinos e suas respectivas notações na célula unitária cúbica de face centrada (CFC)



Os índices de Miller podem ser calculados através do inverso dos pontos de intersecção dos planos com os eixos coordenados do cristal, associando-se o comprimento de cada eixo igual aos parâmetros de rede (a, b, c), desta forma podem ser escritos de acordo com a equação (5.1), onde h, k e l devem assumir somente valores inteiros.

$$\frac{1}{a}, \frac{1}{b}, \frac{1}{c} = h, k, l \quad (5.1)$$

Para o sistema cúbico de face centrada (cfc), como é o caso do GaAs, tem-

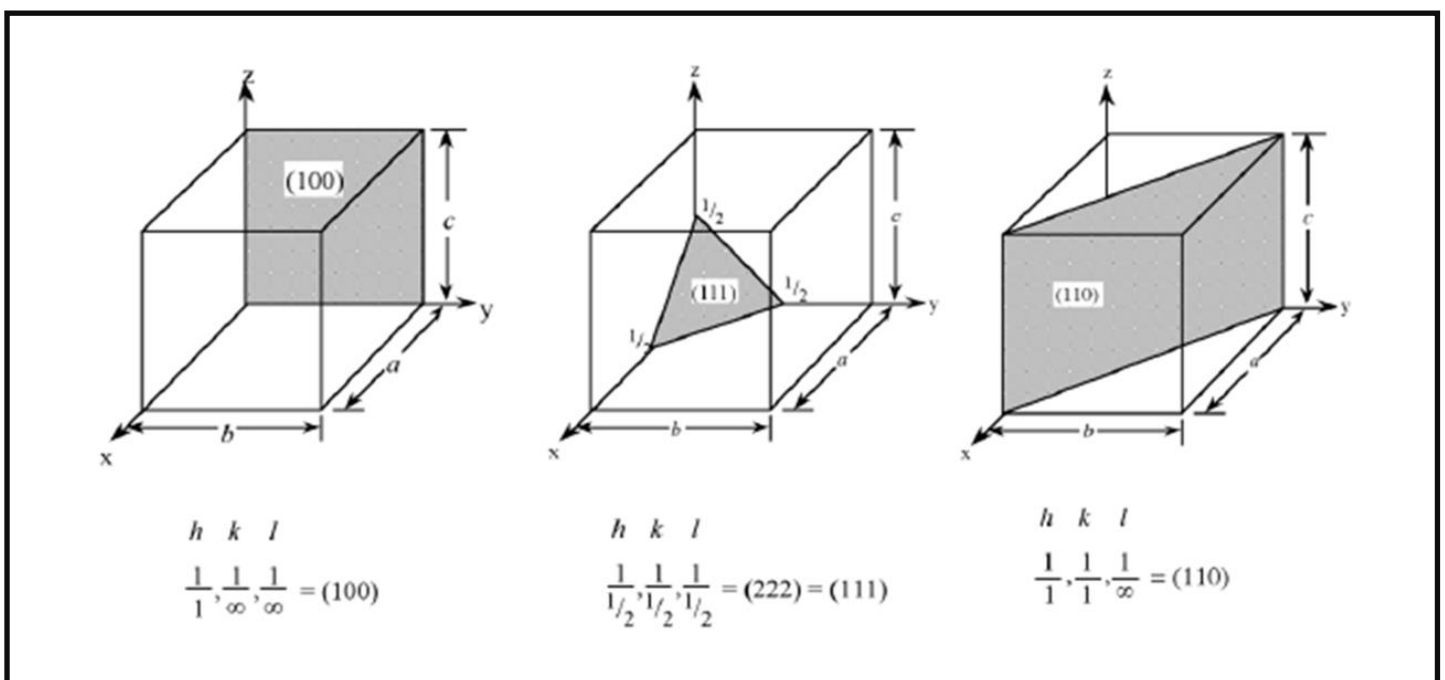
se a existência de planos cristalinos equivalentes, devido ao fato de possuírem a mesma conformação. Desta maneira para representação destes planos utilizasse a notação dos índices de Miller entre $\{ \}$ (PADILHA, 2000), como mostrado a seguir:

$$(1\ 0\ 0); (0\ 1\ 0); (0\ 0\ 1) \longrightarrow \{1\ 0\ 0\}$$

$$(1\ 1\ 0); (1\ 0\ 1); (0\ 1\ 1) \longrightarrow \{1\ 1\ 0\}$$

Na Figura 5.3 é apresentada uma representação da célula unitária cúbica, destacando-se os planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1). Devido à orientação destes planos cristalinos e ao seu sentido de crescimento tem-se que os seus respectivos átomos ocupam posições distintas dentro da célula unitária, resultando em planos cristalinos distintos quando comparados entre si.

Figura 5.3 – Planos cristalinos (1 0 0), (1 1 1), (1 1 0) com suas respectivas notações utilizando os índices de Miller



5.2 – Planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1)

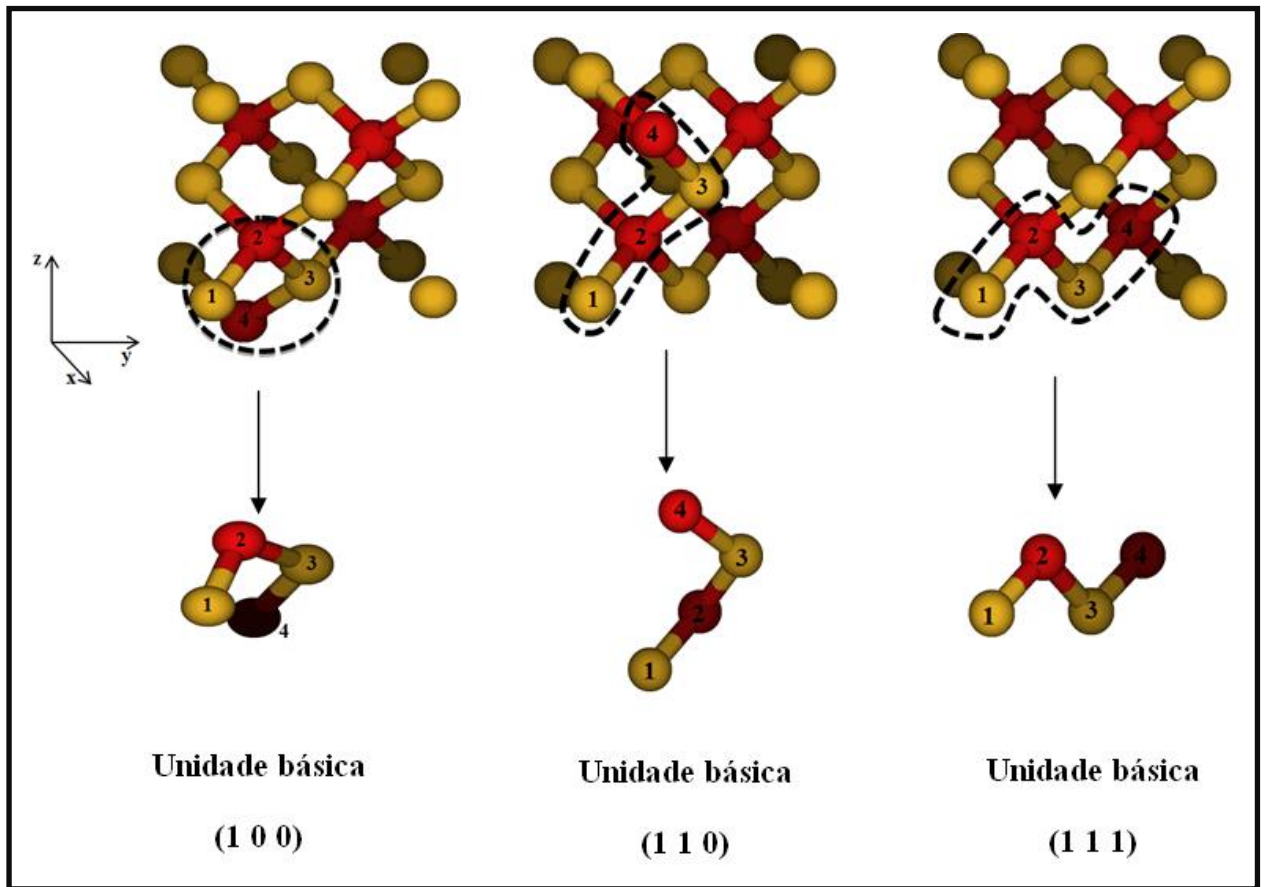
Como representado na Figura 5.3, os átomos que formam os planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) possuem posições distintas dentro do retículo cristalino, em relação aos eixos coordenados x, y e z. Desta forma tem se que o plano cristalino (1 0 0) pode ser considerado como sendo um plano perpendicular ao eixo x, já o plano (1 1 0) pode ser entendido com sendo um plano que intercepta os eixos x e y, e é paralelo ao eixo z, e o plano cristalino (1 1 1) intercepta os eixos coordenados x, y e z simultaneamente.

Neste estudo será utilizado o modelo de aglomerados, no qual se faz necessário definir (pré-determinar) o tamanho do modelo, com referência ao número de camadas ao longo do eixo z, definindo assim a extensão do modelo.

Para simular o crescimento dos planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) escolheu se uma unidade básica formada por duas unidades de (GaAs), retiradas da célula unitária zinco blenda do GaAs, para representar cada plano cristalino, preservando-se a estequiometria do composto e a conformação de cada unidade básica.

As unidades básicas escolhidas para representar os planos cristalinos são mostradas na Figura 5.4, onde pode se observar a sua posição dentro da célula unitária, e a sua respectiva conformação.

Figura 5.4 – representação das células unitárias de GaAs, com destaque para as unidades básicas que representam os planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0), (1 1 1)



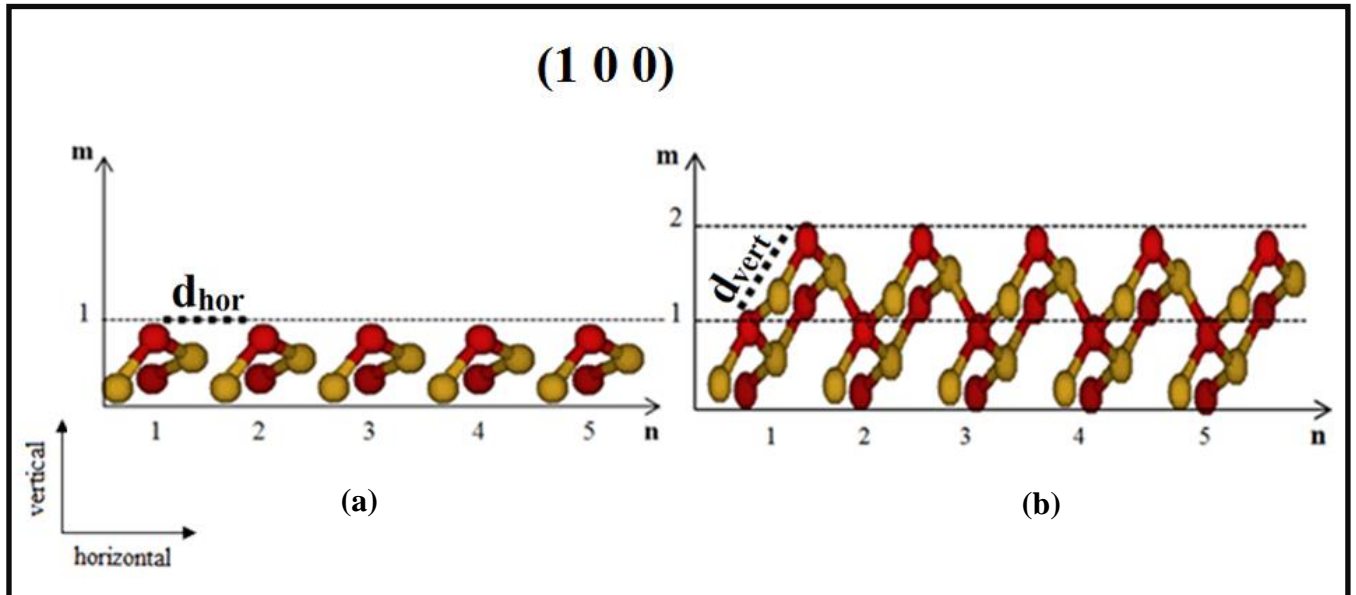
Como a estrutura zinco blenda é uma estrutura cúbica, tem-se que os parâmetros de rede para o GaAs podem ser escritos como ($a = b = c = 5,6542 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), a partir destas informações as coordenadas dos átomos que formam as unidades básicas escolhidas para simular os planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0), (1 1 1) podem ser escritas em termos de frações dos parâmetros de rede, como mostrado na Tabela 5.1.

Tabela 5. 1 – Coordenadas fracionárias calculadas para os átomos que formam as unidades básicas que representam os planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), utilizando como referencial os parâmetros de rede a, b e c

Átomo	Plano (1 0 0)			Plano (1 1 0)			Plano (1 1 1)		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Ga	1	0	0	1	0	0	1	0	0
As	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
Ga	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
As	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$-\frac{1}{4}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$

A partir das coordenadas cartesianas calculadas para os átomos que formam as unidades básicas, descritas na Tabela 5.1, foi feito crescimento dos planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), utilizando-se um algoritmo desenvolvido em linguagem de programação *Shell Bash* do Linux, para fazer a translação da unidade básica (n) vezes na horizontal e (m) vezes na vertical, obtendo-se planos cristalinos com diferentes quantidades de átomos por níveis, e quantidade d níveis, dependendo dos valores de (n) e (m). Onde (n) representa a quantidade de unidades básicas por nível e (m) representa a quantidade de níveis, assim como mostrado na Figura 5.5 para a unidade básica do plano (1 0 0).

Figura 5.5 – (a) translação de 5 unidades básicas na horizontal ($n=5$) com um nível ($m=1$),
 (b) translação de 5 unidades básicas na horizontal ($n=5$) e na vertical ($n=2$)



As translações das unidades básicas dos planos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) foram feitas através da aplicação de uma matriz de translação nas coordenadas x , y e z de cada átomo que forma a unidade básica. Para os modelos de planos cristalinos com apenas um nível, ou seja, ($m = 1$) a translação da unidade básica deve ocorrer apenas no plano cartesiano xy , podendo ser escrita de forma geral, como mostrado nas equações (5.2).

$$\begin{cases} x' = x + d_{xhor} \\ y' = y + d_{yhor} \\ z' = z \end{cases} \quad (5.2)$$

Sendo x' , y' e z' as coordenadas de cada átomo da unidade básica após a translação, e d_{xhor} , d_{yhor} as distâncias de translação das unidades básicas em relação aos eixos cartesianos x , y , representadas na Figura 5.5 (a) como d_{hor} .

Para simular os planos cristalinos com dois ou mais níveis ($m \geq 2$), a translação das unidades básicas devem ocorrer inicialmente em xy , seguidas de um incremento em z , assim como mostrado na Figura 5.5 (b), sendo este eixo

adotado para descrever a altura dos átomos dentro da célula unitária, e conseqüentemente a altura dos níveis que formam os planos cristalinos. Desta forma a translação das unidades básicas para os planos cristalinos com $(m \geq 2)$ foi realizada de acordo com as equações (5.3).

$$\begin{cases} x' = x + d_{xhor} \\ y' = y + d_{yhor} \\ z' = z + d_{zvert} \end{cases} \quad (5.3)$$

Sendo d_{zvert} a distância de translação da unidade básica em relação ao eixo cartesiano z.

Em forma matricial podemos representar as operações de translação como sendo:

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & d_{xhor} \\ 0 & 1 & 0 & d_{yhor} \\ 0 & 0 & 1 & z \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & d_{xhor} \\ 0 & 1 & 0 & d_{yhor} \\ 0 & 0 & 1 & d_{zvert} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{bmatrix}$$

Como os planos cristalinos $(1\ 0\ 0)$, $(1\ 1\ 0)$ e $(1\ 1\ 1)$, que são planos distintos entre si, deve se preservar as suas respectivas direções de crescimento dentro da célula unitária para obtenção destas geometrias com diferentes quantidade de átomos de Ga e As. Desta forma tem se que a translação da unidade básica do plano cristalino $(1\ 0\ 0)$ deve ocorrer no plano cartesiano yz, e a translação da unidade básica do plano cristalino $(1\ 1\ 0)$ deve ocorrer nos planos cartesianos xyz, assim como no plano $(1\ 1\ 1)$.

Considerando os parâmetros de rede da célula unitária zinco blenda do GaAs, as distâncias de translação das unidades básicas escolhidas para representar os planos $(1\ 0\ 0)$, $(1\ 1\ 0)$ e $(1\ 1\ 1)$ são descritas na Tabela 5.2.

Tabela 5. 2 – Frações dos parâmetros de rede a, b e c, utilizados para translação das unidades básicas e crescimento dos planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1)

Plano cristalino	d_{xhor}	d_{yhor}	d_{zvert}
(1 0 0)	0	b	c/2
(1 1 0)	-a/2	b/2	C
(1 1 1)	-a	b	c/2

Como descrito na Tabela 5.2, o crescimento dos planos cristalinos ocorre em direções diferentes, devido à orientação dos planos cristalinos e a posição dos átomos da unidade básica dentro da célula unitária, onde o crescimento do plano cristalino (1 0 0) ocorre no sentido positivo do eixo y. Para o crescimento na horizontal a unidade básica posterior é transladada uma unidade do parâmetro de rede b, e metade do parâmetro de rede c para o crescimento na vertical.

Diferentemente do plano (1 0 0), para que ocorra a simulação do crescimento do plano cristalino (1 1 0) com apenas um nível é necessário que a unidade básica escolhida seja transladada metade do parâmetro de rede a, no sentido negativo do eixo x, e metade do parâmetro de rede b, no sentido positivo do eixo y. Para o crescimento de planos com dois ou mais níveis, a translação deve ocorrer com o incremento de aproximadamente uma unidade do parâmetro de rede c no sentido positivo do eixo z.

Para o plano cristalino (1 1 1) tem-se que o seu crescimento ocorre através da translação da unidade básica no sentido negativo do eixo x e no sentido positivo dos eixos y e z, sendo que o incremento utilizado para as operações devem ser iguais a uma unidade do parâmetro de rede a, uma unidade do parâmetro de rede b, e metade do parâmetro de rede c.

Utilizando as matrizes de translação, os planos cristalinos foram gerados com diferentes quantidades de átomos por nível (n), e quantidades de níveis (m),

onde os valores adotados para simulação de crescimento dos planos cristalinos são mostrados na Tabela 5.3.

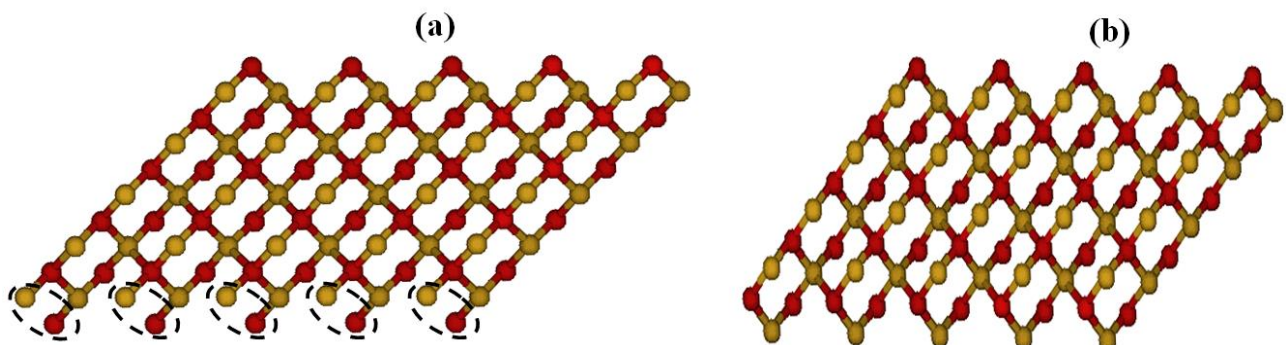
Tabela 5.3 – Quantidade de unidades básicas por nível (n), e quantidade de níveis (m) adotados para simulação dos planos cristalinos

Tipo de plano	n	M
(1 0 0)	5-20	2-5
(1 1 0)	4-20	1-5
(1 1 1)	4-20	1-5

5.3 – Particularidades para a construção do plano (1 0 0)

Como mostrado na Figura 5.6, o plano cristalino (1 0 0), possui átomos monovalentes na sua extremidade inferior, devido à conformação da unidade básica escolhida e o seu respectivo sentido de crescimento, o qual ocorre no plano yz. Desta maneira após a operação de translação na horizontal (n), ocorre o aumento da quantidade de átomos monovalentes e conseqüentemente o aumento da quantidade de valências livres na estrutura.

Figura 5.6 – (a) Representação do plano cristalino (1 0 0) com destaque para os átomos monovalentes de Ga e As, (b) plano cristalino (1 0 0) após a filtragem dos átomos monovalentes



De modo a se reduzir a quantidade de átomos com valências livres realizou-se uma filtragem em sua extremidade inferior, promovendo a retirada dos átomos monovalentes destacados na Figura 5.6 (a), utilizando-se um programa desenvolvido e o input contendo as coordenadas atômicas que foram obtidas através das operações de translação.

Fez-se necessário a retirada dos átomos monovalentes presentes na extremidade inferior para obtenção de estruturas mais estáveis, através da redução da quantidade de valências livres. Após a filtragem observa-se na Figura 5.6 (b) que não houve mudança na conformação adotada pelo modelo final.

Devido ao problema de estequiometria causado pelos átomos monovalentes de Ga e As presentes na extremidade inferior do plano cristalino (1 0 0) torna-se necessário levar em consideração a remoção destes átomos para a nova contagem do número total de átomos neste modelo.

5.4 – Enrolamento dos planos cristalinos

O enrolamento ou curvatura dos planos cristalinos de GaAs (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), foi realizado para se obter geometrias com o formato cilíndrico, que se assemelham com as geometrias de nanotubos.

Para o enrolamento dos planos cristalinos utilizou-se uma matriz de translação e uma matriz de rotação, aplicadas às coordenadas de cada átomo do plano cristalino. O objetivo da matriz de translação é transladar o primeiro átomo do plano para a origem, devido ao primeiro átomo das unidades básicas (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) estar deslocado da origem uma unidade do parâmetro de rede (a).

A translação do primeiro átomo para a origem foi feita através da subtração de uma unidade do parâmetro de rede (a), aplicada sobre todos os

átomos dos planos cristalinos. Como o primeiro átomo está deslocado somente em x, as coordenadas y e z permanecem inalteradas, desta forma as coordenada de cada átomo após a translação podem ser escritas como:

$$\begin{cases} x' = x - T_x \\ y' = y \\ z' = z \end{cases} \quad (5.4)$$

Sendo T_x igual à translação em x, a qual deve ser igual a uma unidade de parâmetro de rede a (5,65 Å), e x', y', z' são as novas coordenadas após a translação. Em forma matricial a matriz de translação pode ser escrita como:

$$[x' \ y' \ z' \ w] = [x \ y \ z \ w] \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -T_x & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Para o enrolamento dos planos cristalinos definiu-se o eixo z como referencial para rotação, o que torna necessário rotacionar os átomos dos planos cristalinos (1 1 0) e (1 1 1) para que permaneçam no plano xy, o que simplifica a transformação dessas estruturas para nanotubos.

A matriz utilizada para rotação do plano (1 1 0), foi construída utilizando como referencial o ângulo (θ), calculado a partir das coordenadas x e y do segundo átomo.

$$\theta = \arctg \left(\frac{y}{x} \right) \quad (5.5)$$

Para que o plano cristalino (1 1 0) seja rotacionado para o plano xy, é necessário que o ângulo (θ) seja igual a 45° , desta forma as coordenadas cartesianas x, y e z de cada átomo podem ser calculadas através das equações (5.6).

$$\begin{cases} x' = x \cos\theta - y \sin\theta \\ y' = x \sin\theta + y \cos\theta \\ z' = z \end{cases} \quad (5.6)$$

Em forma matricial a rotação do plano (1 1 0) pode ser escrita como:

$$[x' \ y' \ z' \ w] = [x \ y \ z \ w] \begin{bmatrix} \cos 45^\circ & \sin 45^\circ & 0 & 0 \\ -\sin 45^\circ & \cos 45^\circ & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

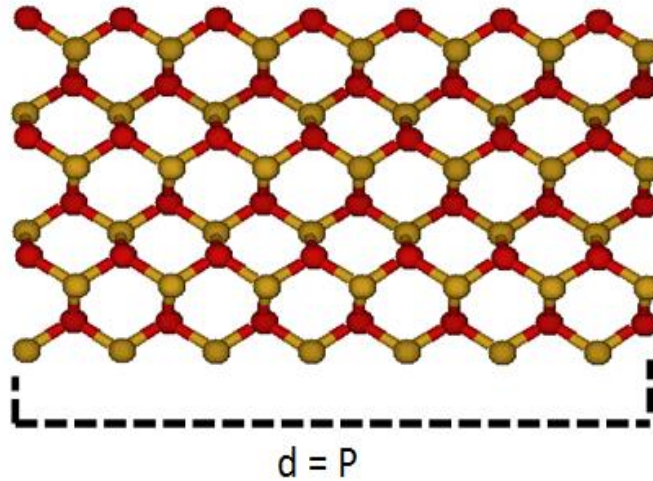
Para que o plano cristalino (1 1 1) seja rotacionado para o plano xy é necessário que seja aplicado duas operações de rotação, sendo uma em torno do eixo z e uma em torno do eixo y. A primeira rotação aplicada no plano (1 1 1) é igual a operação aplicada no plano (1 1 0), mostrada nas equações (5.6) e a segunda operação de rotação aplicada, foi feita considerando-se o eixo y como sendo o eixo de rotação, sofrendo uma rotação de aproximadamente ($\theta = -56^\circ$), esta matriz de rotação pode ser escrita como sendo:

$$[x' \ y' \ z' \ w] = [x \ y \ z \ w] \begin{bmatrix} \cos 56^\circ & 0 & -\sin 56^\circ & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ \sin 56^\circ & 0 & \cos 56^\circ & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Após a translação dos planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) para a origem e rotação para o plano xy, o enrolamento e curvatura foi realizado utilizando um algoritmo de programação construído em linguagem de programação *Shell Bash*, para a conversão das coordenadas cartesianas dos átomos que formam os planos cristalinos, para coordenadas polares.

A partir das coordenadas obtidas após a translação e rotação, calculou-se o perímetro (P), para promover o enrolamento utilizando-se a distância (d) entre o primeiro e último átomo no primeiro nível, como mostrado na Figura 5.7.

Figura 5.7 – Representação do perímetro (P) para o plano cristalino (1 1 0) com $n=7$ e $m=3$, calculado através da distância entre o primeiro e último átomo do primeiro nível



Devido ao fato de o crescimento dos planos cristalinos se dar através da translação das unidades básicas no sentido positivo do eixo y , o perímetro representado por (P), pode ser calculado através da diferença entre o seu valor máximo e mínimo, de acordo com a equação (5.7).

$$P = y_{\max} - y_{\min} \quad (5.7)$$

Sendo P o perímetro, y_{\min} e y_{\max} as coordenadas y do primeiro e último átomo no primeiro nível.

Para que não ocorra a sobreposição dos átomos iniciais e finais após o enrolamento do plano cristalino é necessário um incremento no perímetro igual à distância de ligação entre os dois primeiros átomos do plano cristalino, mostrada na equação (5.8).

$$l_{in} = \sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2 + (\Delta z)^2} \quad (5.8)$$

Sendo $\Delta x, \Delta y$ e Δz a variação entre as coordenadas x, y e z dos átomos um e dois do plano cristalino. Desta forma a equação (5.7) pode ser reescrita como:

$$P = (y_{\max} - y_{\min}) + in \quad (5.9)$$

Onde (in) corresponde à distância entre os átomos um e dois do plano cristalino, adicionado ao perímetro para que não ocorra sobreposição dos átomos após o enrolamento.

Considerando-se o perímetro calculado na equação (5.9) como sendo o comprimento da circunferência pode-se reescrever esta equação como sendo:

$$P = C = 2\pi r \quad (5.10)$$

Isolando-se o raio (r) na equação, tem-se que este é uma variável dependente do perímetro calculado na equação (5.10):

$$r = \frac{P}{2\pi} \quad (5.11)$$

Utilizando-se o sistema de coordenadas polares tem-se que as coordenadas cartesianas x e y podem ser escritas em função de um ângulo (θ), como mostrado nas equações (5.12), mantendo-se a coordenada z constante, pois esta representa a altura dos átomos no plano e conseqüentemente no nanotubo após o enrolamento.

$$\begin{cases} x = r \cos\theta \\ y = r \sin\theta \\ z = z \end{cases} \quad (5.12)$$

Substituindo (5.11) nas equações (5.12) temos que:

$$\begin{cases} x = \frac{P}{2\pi} \cos\theta \\ y = \frac{P}{2\pi} \sin\theta \\ z = z \end{cases} \quad (5.13)$$

Onde θ é igual a:

$$\theta = \frac{2\pi y}{P} \quad (5.14)$$

Substituindo (5.14) nas equações (5.13) podemos reescrever as coordenadas dos átomos no nanotubos como sendo:

$$\begin{cases} x = \frac{P}{2\pi} \cos\left(\frac{2\pi y}{P}\right) \\ y = \frac{P}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi y}{P}\right) \\ z = z \end{cases} \quad (5.15)$$

Através das Equações (5.15) foram obtidas as geometrias dos nanotubos, utilizando um algoritmo de programação desenvolvido com o objetivo de converter as coordenadas cartesianas dos átomos que formam os planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) para coordenadas polares nos nanotubos. O algoritmo desenvolvido encontra-se em anexo no Apêndice A.

5.5 – Estruturas curvas

A partir do algoritmo desenvolvido para gerar as geometrias de nanotubos utilizando os planos obtidos diretamente da célula unitária zinco blenda, a simulação de curvatura dos planos cristalinos até a geometria de um nanotubo foi feita através da modificação no grau de curvatura, passando por estados de curvatura intermediária entre o plano e o nanotubo.

De forma expandida, a equação (5.10) pode ser reescrita de acordo com a equação (5.16), onde (α) corresponde ao grau de curvatura da geometria.

$$C = \frac{2\pi r \alpha}{360} \quad (5.16)$$

Para uma circunferência completa, como é o caso dos nanotubos, tem-se que ($\alpha=360^\circ$), isto faz com que esta equação possa ser simplificada e escrita assim como a equação (5.10). No entanto para simulação de estruturas curvas é necessário a modificação do ângulo (α) utilizando-se valores entre 0 e 360° . Adotou-se como referencial para obtenção das estruturas curvas (α) igual a 90, 180, e 240° .

Utilizando-se os ângulos de curvatura definidos as equações que descrevem as coordenadas dos átomos ao longo do nanotubo podem ser reescritas para calcular a posição dos átomos de Ga e As em relação às estruturas curvas da seguinte forma:

$$r = \frac{P}{2\pi} \left(\frac{360}{\alpha} \right) \quad (5.17)$$

Na equação (5.17) é descrito a relação utilizada para o cálculo do raio das estruturas curvas utilizando um ângulo de curvatura entre 0 e 360° , onde que o raio das estruturas curvas permanece como uma variável dependente do grau de curvatura (α). A partir da equação (5.17) as coordenadas x e y dos átomos de Ga e As na estrutura curva podem ser reescritas como sendo:

$$\begin{cases} x = \frac{P}{2\pi} \cos\theta \left(\frac{360}{\alpha} \right) \\ y = \frac{P}{2\pi} \sin\theta \left(\frac{360}{\alpha} \right) \\ z = z \end{cases} \quad (5.18)$$

Diferente do cálculo para obtenção das geometrias de nanotubos, agora o ângulo (θ) descrito nas equações (5.18) apresentasse como sendo função do grau de curvatura definido para a estrutura curva, onde:

$$\theta = \frac{\alpha y}{P} \quad (5.19)$$

Através da equação pode-se observar que assim como o raio das estruturas curvas, o ângulo (θ) também é função do grau de curvatura. Substituindo (5.19) nas equações (5.18) as coordenadas dos átomos na estrutura curva podem ser calculadas através das equações (5.20).

$$\begin{cases} x = \left[\frac{P}{2\pi} \cos\left(\frac{\alpha y}{P}\right) \right] \left(\frac{360}{\alpha} \right) \\ y = \left[\frac{P}{2\pi} \sin\left(\frac{\alpha y}{P}\right) \right] \left(\frac{360}{\alpha} \right) \\ z = z \end{cases} \quad (5.20)$$

As equações (5.20) foram utilizadas no desenvolvimento do algoritmo construído para a obtenção de estruturas curvas dos planos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), disponível em anexo no apêndice (A).

5.6 – Cálculo da Energia dos planos cristalinos

As energias dos diferentes modelos de planos cristalinos obtidos através dos algoritmos desenvolvidos em linguagem de programação *shell bash* do Linux disponíveis no anexo (A), utilizando as matrizes de translação, rotação e conversão de coordenadas, foram calculadas utilizando-se os métodos mecânico quântico semi-empírico PM7 (Parametric Method 7) (STEWART, 2012), e *ab initio* DFT (Density Functional Theory) e HF (Hartree Fock) com a base 3-21G

(FRISCH, 2004), onde estes métodos estão disponíveis nos pacotes MOPAC 2012 e Gaussian G03.

A análise da estabilidade de formação dos planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) foi realizada em duas etapas através do cálculo da variação relativa de energ. Calculando-se inicialmente estabilidade de formação dos planos cristalinos contendo apenas um nível, ou seja ($m=1$), e variando-se a quantidade de unidades básicas por nível, e posteriormente a análise da estabilidade de formação dos planos cristalinos em função da quantidade de níveis considerando-se fixa a quantidade de unidades básicas por nível ($n=20$).

Para a análise da estabilidade de formação dos planos cristalinos contendo apenas um nível calculou-se a variação relativa de energia dos modelos de planos cristalinos contendo apenas um nível ($m=1$), adotando-se como referencial para comparação a energia dos menores modelos gerados para os planos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1). Desta forma o cálculo da variação relativa de energia foi feito através da diferença entre a energia do plano analisado e a energia do plano adotado como referencial, dividido pela energia do referencial, assim como descrito na equação (5.21).

$$\Delta E_{(n)} = \frac{E_{(n+1,m)} - E_R}{E_R} \quad (5.21)$$

Na equação (5.36) $\Delta E_{(n)}$ representa a variação relativa de energia em função da quantidade de unidades básicas por nível, $E_{(n+1;m)}$ é a energia do plano cristalino analisado e E_R é a energia do plano cristalino com menor valor de (n).

A análise da estabilidade de formação dos planos cristalinos em função da quantidade de níveis (m), mantendo-se fixo a quantidade de unidades básicas por nível foi feita através da variação relativa de energia, assim como realizado para a análise da estabilidade de formação dos planos em função de (n).

Para o cálculo da variação de energia em função da quantidade de níveis, manteve-se fixo a quantidade de unidades básicas por nível, adotando-se como referencial para comparação a energia dos modelos de planos cristalinos que apresentam a menor quantidade de níveis (m). Desta forma a variação relativa em função da quantidade de níveis (m), foi calculada através da diferença entre a energia do plano analisado e a energia adotada como referencial, dividido pela energia do referencial.

O cálculo da variação de energia em função de (m) foi realizado de acordo com a equação (5.22).

$$\Delta E_{(m)} = \frac{E_{(n,m+1)} - E_{(R)}}{E_{(R)}} \quad (5.22)$$

Onde $\Delta E_{(m)}$ representa a variação relativa de energia em função da quantidade de unidades básicas por nível, $E_{(n;m+1)}$ é a energia do plano cristalino analisado e E_R é a energia do plano cristalino com menor valor de (m).

De modo a se promover uma comparação de estabilidade entre os três tipos de planos cristalinos calculou-se a variação de energia existente entre os modelos de planos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), através da diferença entre a energia dos modelos de planos isômeros gerados através dos valores de (n) e (m) empregados na simulação de crescimento dos planos cristalinos.

Para se encontrar os modelos isômeros utilizou-se como referencial as equações que descrevem o número total de átomos de cada modelo, descritas nas equações (5.23), (5.24), (5.25).

$$\text{nat}_{(100)} = 4nm - 2n \quad (5.23)$$

$$\text{nat}_{(110)} = 4nm \quad (5.24)$$

$$\text{nat}_{(111)} = 4nm \quad (5.25)$$

Sendo ($\text{nat}_{(100)}$) o número total de átomos no plano (1 0 0), ($\text{nat}_{(110)}$) o número total de átomos no plano (1 1 0), e ($\text{nat}_{(111)}$) o número total de átomos no plano (1 1 1), e (n) e (m) correspondem ao número de unidades básicas por nível e a quantidade de níveis.

Para que as geometrias analisadas sejam consideradas isômeros é necessário que:

$$\text{nat}_{(100)} = \text{nat}_{(110)} = \text{nat}_{(111)} \quad (5.26)$$

Como a quantidade de átomos dos planos (1 1 0) e (1 1 1) é calculada utilizando a mesma equação, podemos substituir as equações que descrevem o número total de átomos na equação (5.26).

$$4.(n_i.m_i) - 2.n_i = 4.(n_j.m_j) \quad (5.27)$$

Sendo [$4.(n_i.m_i) - 2.n_i$] o número total de átomos do plano (1 0 0) e [$4.(n_j.m_j)$] o número total de átomos dos planos (1 1 0) e (1 1 1), calculados utilizando a mesma equação.

Rearranjando a equação (5.27) e isolando-se o produto ($n_j.m_j$), obtém-se:

$$n_j.m_j = \frac{4.(n_i.m_i) - 2.n_i}{4} \quad (5.28)$$

Através da equação (5.28), tem-se que os modelos isômeros são aqueles em que o produto entre a quantidade unidades básicas por nível, e a quantidade de níveis dos planos (1 1 0) e (1 1 1), é igual ao número de átomos do plano (1 0 0) dividido por quatro.

A variação de energia entre os planos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) foi calculada através da diferença entre as energias dos modelos que possuem a

mesma quantidade de átomos, assim como mostrado nas equações (5.29), de modo a se obter informações a respeito da estabilidade apresentada por estes tipos de planos.

$$\begin{cases} \Delta E_{(110)-(100)} = (E_{(1\ 1\ 0)} - E_{(1\ 0\ 0)}) \\ \Delta E_{(111)-(100)} = (E_{(1\ 1\ 1)} - E_{(1\ 0\ 0)}) \\ \Delta E_{(111)-(110)} = (E_{(1\ 1\ 1)} - E_{(1\ 1\ 0)}) \end{cases} \quad (5.29)$$

Sendo $\Delta E_{(110)-(100)}$ a variação de energia entre os isômeros dos planos (1 1 0) e (1 0 0), $\Delta E_{(111)-(100)}$ a variação de energia entre os isômeros dos planos (1 1 0) e (1 1 1) e $\Delta E_{(111)-(110)}$ a variação de energia entre os isômeros dos planos (1 1 1) e (1 1 0).

5.7 – Cálculo da energia de enrolamento

O cálculo da energia de enrolamento dos planos cristalinos até se atingir a geometria de um nanotubo foi feito a partir das energias calculadas para as estruturas não otimizadas de planos cristalinos, nanotubos e estruturas curvas com grau de curvatura (α), igual a 90, 180 e 240°. A partir da energia destas estruturas dividiu-se o cálculo da energia de enrolamento em duas etapas, sendo o cálculo da energia de enrolamento em função do número de unidades básicas por nível (n), mantendo-se fixo a quantidade de níveis (m), e o cálculo da energia de enrolamento em função do número de níveis (m), mantendo-se fixo a quantidade de unidades básicas por nível.

Para a análise em função do número de unidades básicas por nível, foram utilizados para o plano (1 0 0) os modelos $\{[(\text{GaAs})_2]_6\}_2$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_2$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_2$ e para os planos cristalinos (1 1 0) e (1 1 1) os modelos $\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_1$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_1$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_1$, considerando-se fixo a o número

de níveis (m), variando-se a quantidade de unidades básicas por nível entre ($4 \leq n \leq 20$).

Já a análise em função do número de níveis foi feita para os modelos de planos cristalinos que possuem maior quantidade de unidades básicas por nível ($n=20$), variando-se m entre 1-5. Para esta análise foram utilizados para o plano $(1\ 0\ 0)$ os modelos $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_2$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_3$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_4$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_5$ e para os planos cristalinos $(1\ 1\ 0)$ e $(1\ 1\ 1)$ os modelos $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_1$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_2$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_3$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_4$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_5$.

O cálculo da energia de enrolamento foi feito a partir da variação de energia representadas com (ΔE_{enrol}), calculada através diferença entre as energias das estruturas curvas e nanotubos com a energia dos planos cristalinos sem curvatura, sendo esta adotada como referencial para comparação. Desta forma a energia de enrolamento (ΔE_{enrol}) pode ser representa como sendo:

$$\Delta E_{\text{enrol}} = (E_{\alpha} - E_0) \quad (5.30)$$

Onde (ΔE_{enrol}) representa a energia de enrolamento, E_{α} é a energia da estrutura analisada, podendo se plano curvo ou nanotubo e E_0 é a energia referencial, ou seja, do plano cristalino sem curvatura.

5.8 – Otimização dos nanotubos de GaAs

O processo de otimização dos nanotubos de GaAs, obtidos a partir dos planos cristalinos $(1\ 0\ 0)$, $(1\ 1\ 0)$ e $(1\ 1\ 1)$ foi realizado utilizando-se o método semi-empírico PM7, disponível no pacote MOPAC 2012. Onde a otimização destas geometrias foi feita utilizando o sistema de coordenadas cartesianas, liberando-se simultaneamente as coordenadas x , y e z para otimização.

A escolha do sistema de coordenadas cartesianas foi feita devido ao formato dos *outputs* (dados de saída) obtidos através dos *shells* utilizados para construção das geometrias.

A otimização dos nanotubos foi realizada de modo a se obter uma geometria mais estável, encontrada através de modificações e relaxamento na estrutura, o que promove uma variação na energia final. Desta forma os *outputs* obtidos fornecem diversas informações, das quais se pode citar a energia da estrutura, distâncias de ligação, cargas de Mulliken, energia dos orbitais moleculares HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) e contribuição dos orbitais.

A partir das informações descritas nos *outputs* obtidos após o processo de otimização, foram desenvolvidos algoritmos em linguagem de programação *Shell Bash*, para auxiliar no processo de filtragem e coleta das seguintes informações:

- ✓ Energia das estruturas
- ✓ Distâncias de ligação
- ✓ Cargas de Mulliken
- ✓ Energia dos orbitais moleculares HOMO e LUMO
- ✓ Contribuição dos orbitais

5.9 – Cálculo da variação de energia dos nanotubos otimizados

Utilizando-se os modelos que preservaram a geometria no formato de nanotubo, após o processo de otimização, calculou-se a variação de energia entre

(nanotubos otimizados e os planos cristalinos) e (nanotubos otimizados e os nanotubos não otimizados) de modo a se avaliar a estabilidade de formação de nanotubos de GaAs após o processo de otimização em comparação com os seus respectivos planos e nanotubos construídos a partir dos parâmetros de rede.

O cálculo da variação de energia entre os nanotubos não otimizados e os seus respectivos planos cristalinos foi feito através da diferença entre a energia das estruturas não otimizadas no formado de planos cristalinos e nanotubos, assim como mostrado na equação (5.31):

$$\Delta E_{\text{nano-plano}} = [(E_{\text{nano-notim}}) - (E_{\text{plano}})] \quad (5.31)$$

Na equação (5.31), $(\Delta E_{\text{nano-plano}})$ representa a variação de energia entre os nanotubos e planos cristalinos não otimizados, $(E_{\text{nano-notim}})$ é a energia dos nanotubos não otimizados, e (E_{plano}) é a energia dos planos cristalinos.

Da mesma forma o cálculo da variação de energia entre os nanotubos, foi realizada através da diferença entre a energia dos nanotubos otimizados e a energia dos nanotubos não otimizados, assim como mostrado na equação (5.32):

$$\Delta E_{\text{nano}} = [(E_{\text{nano-otim}}) - (E_{\text{nano-notim}})] \quad (5.32)$$

Onde (ΔE_{nano}) é a variação de energia entre os nanotubos otimizados e não otimizados, $(E_{\text{nano-otim}})$ é a energia dos nanotubos otimizados e $(E_{\text{nano-notim}})$ é a energia dos nanotubos não otimizados.

De modo a se comparar a estabilidade de formação dos nanotubos obtidos a partir dos planos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), calculou-se a variação de energia entre os nanotubos isômeros obtidos após o processo de otimização. A seleção dos modelos isômeros obtidos a partir dos valores de (n) e (m) adotados, foi feita utilizando-se a equação (5.28), onde os modelos isômeros são aqueles em o produto entre a quantidade unidades básicas por nível (n_j) e a quantidade de

níveis (m_j) dos nanotubos (1 1 0) e (1 1 1), deve ser igual ao número de átomos dos modelos (1 0 0) dividido por quatro.

O cálculo da variação de energia entre os modelos de nanotubos isômeros (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) foi realizado através da diferença entre as energias calculadas com o método PM7 para os modelos analisados.

As variações de energia entre os modelos de nanotubos isômeros foram calculadas de acordo com as equações (5.33).

$$\begin{cases} \Delta E_{(110)-(100)} = [(E_{\text{nano}(110)}) - (E_{\text{nano}(100)})] \\ \Delta E_{(111)-(100)} = [(E_{\text{nano}(111)}) - (E_{\text{nano}(100)})] \\ \Delta E_{(111)-(110)} = [(E_{\text{nano}(111)}) - (E_{\text{nano}(110)})] \end{cases} \quad (5.33)$$

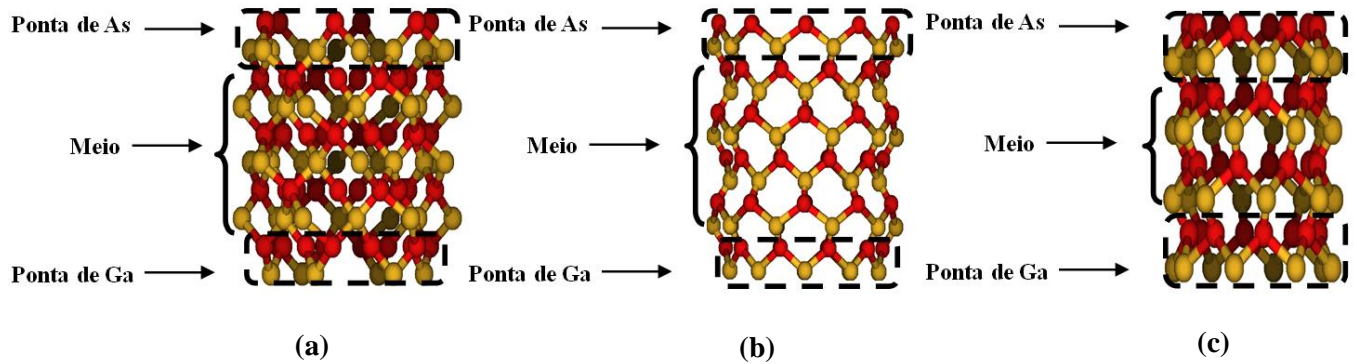
Sendo $(\Delta E_{(110)-(100)})$, $(\Delta E_{(111)-(100)})$ e $(\Delta E_{(111)-(110)})$ as variações de energia calculadas entre os isômeros dos nanotubos (1 1 0) e (1 0 0), (1 1 1) e (1 0 0) e (1 1 1) e (1 1 0). $(E_{\text{nano}(100)})$, $(E_{\text{nano}(110)})$, $(E_{\text{nano}(111)})$ as energias totais calculadas estas geometrias.

5.10 – Diâmetro médio

Devido aos nanotubos possuírem pontas assimétricas, ou seja, ponta formada por átomos de Ga e ponta formada por átomos de As, dividiu-se em três regiões os nanotubos obtidos após o processo de otimização, utilizando como referencial para identificação destas regiões o tipo de átomo presente.

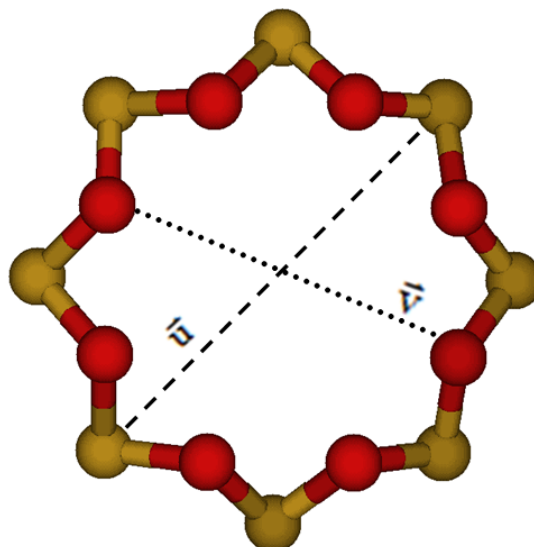
A Figura 5.8 mostra a divisão das regiões em alguns modelos de nanotubos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), com destaque para as pontas de Ga, pontas de As e a região do meio.

Figura 5. 8 – Divisão dos nanotubos de GaAs **(a)** (1 0 0), **(b)** (1 1 0) e **(c)** (1 1 1) em três regiões, sendo ponta de Ga, ponta de As e meio



Como os nanotubos de arseneto de gálio, são formados apenas por átomos de Ga e As, tem-se que o diâmetro médio de cada região pode ser expresso através dos diâmetros entre os átomos de Ga e os diâmetros entre os átomos de As. O cálculo destes diâmetros foi realizado utilizando-se os vetores mostrados na Figura 5.9, onde o vetor (\vec{u}) representa o diâmetro entre os átomos de Ga e o vetor (\vec{v}) representa o diâmetro entre os átomos de As.

Figura 5. 9 – Representação dos vetores (\vec{u}) e (\vec{v}) nos nanotubos de GaAs



O comprimento dos vetores que representam o diâmetro entre os átomos de Ga e As, foi determinado através do módulo dos vetores (\vec{u}) e (\vec{v}), através das equações (5.34) e (5.35) utilizando-se as coordenadas (xyz) de cada átomo na região definida na Figura 5.9.

$$|\vec{u}| = \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2} = d_{(\text{Ga})} \quad (5.34)$$

$$|\vec{v}| = \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2} = d_{(\text{As})} \quad (5.35)$$

O diâmetro médio em função de cada região pode ser descrito como sendo o somatório entre os diâmetros dos átomos de Ga e os diâmetros dos átomos de As, dividido pelo número total de pares de GaAs, de acordo com a equação (5.36):

$$\bar{D} = \frac{\sum d_{\text{Ga}} + \sum d_{\text{As}}}{(n_{\text{Ga}} + n_{\text{As}})} \quad (5.36)$$

Onde (\bar{D}) é o diâmetro médio, (d_{Ga} e d_{As}) representam os diâmetros entre os átomos de Ga e os diâmetros entre os átomos de As, e (n_{Ga} e n_{As}) é o número de pares de Ga e As presentes na região analisada.

Utilizando-se as equações (5.34), (5.35) e (5.36) desenvolveu-se um algoritmo para auxiliar no cálculo e na coleta dos diâmetros médios (\bar{D}) nas pontas de Ga, meio e pontas de As, dos nanotubos de GaAs do tipo (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1).

5.11 – Cálculo das distâncias de ligação e cargas de Mulliken

As distâncias de ligação entre os átomos de Ga e As foram calculadas em função das três regiões (ponta de Ga, meio e ponta de As) mostradas na Figura

5.8, utilizando-se o número de ordem do átomo, e as coordenadas cartesianas (xyz) dos átomos de Ga e As descritas no *output* obtido após o processo de otimização com o método semi-empírico PM7.

Através do número de ordem dos átomos e das coordenadas desenvolveu-se um algoritmo em linguagem de programação *Shell Bash* do Linux para auxiliar na filtragem e no cálculo das distâncias de ligação para todos os átomos presentes no modelo de nanotubo escolhido.

Utilizando-se as coordenadas cartesianas (xyz) as distâncias de ligação (Ga-As) foram interpretadas como sendo um vetor (\vec{d}), onde o módulo deste vetor representa a distância entre os átomos de gálio e arsênio. Desta forma o módulo do vetor (\vec{d}) foi calculado de acordo com a equação (5.37):

$$|\vec{d}| = \sqrt{(x_i - x_0)^2 + (y_i - y_0)^2 + (z_i - z_0)^2} = d_{(\text{Ga-As})} \quad (5.37)$$

Utilizando-se o algoritmo desenvolvido, calculou-se todas as distâncias de ligação ao longo do nanotubo, filtrando-se através do número do átomo as distâncias que fazem parte das três regiões em que os nanotubos foram divididos.

A partir das distâncias de ligação (Ga-As) em função do tipo de região, calculou-se a distância média de ligação através do somatório das distâncias de ligação dividido pelo número de pares de (Ga-As) em cada região, assim como representado na equação (5.38).

$$\bar{d}_{(\text{Ga-As})} = \sum \frac{d_{(\text{Ga-As})}}{n_{\text{at}}} \quad (5.38)$$

Sendo ($\bar{d}_{(\text{Ga-As})}$) a distância média de ligação entre os átomos de Ga e As, ($d_{(\text{Ga-As})}$) as distâncias Ga-As em cada região e (n_{at}) o número total de pares (GaAs) na região analisada.

A análise das cargas de Mulliken nos nanotubos de GaAs, obtidos a partir dos planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), foi realizada em função dos tipos de átomos presentes em cada região (pontas de Ga, do meio e das pontas de As), utilizando-se o número de ordem dos átomos, assim como realizado para as distâncias médias de ligação.

A partir do número de ordem e dos tipos de átomos, calculou-se os valores médios de carga através do somatório das cargas de cada átomo na região analisada, dividido pelo número de átomos naquela região. Esse processo foi realizado para todas as estruturas procurando se analisar as distribuições de carga ao longo do tubo, e as possíveis regiões de interação, e qual o efeito das valências livres sobre os átomos de Ga-As.

5.12 – *Gap* e densidade de estados

Utilizando-se os *outputs* de nanotubos obtidos após o processo de otimização com o método semi-empírico PM7, calculou-se o *Gap* para estas geometrias através da diferença entre as energias dos orbitais moleculares HOMO (highest occupied molecular orbital) e LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), que foram coletados utilizando-se o algoritmo disponível no apêndice (A).

Nos métodos semi-empírico PM7 e *ab initio* B3LYP e HF as energias dos orbitais moleculares HOMO e LUMO são descritas como autovalores, sendo que o número de autovalores é igual ao número total de níveis de energia do sistema químico analisado.

Considerando-se todos os elétrons de um sistema químico, o número total de níveis de energia pode ser calculado através do somatório entre o produto do número de átomos e o número de elétrons, de acordo com a equação (5.39).

$$\text{n\u00edveis} = \sum n_{\text{\u00e1tomos}} n_{\text{el\u00e9trons}} \quad (5.39)$$

A partir do n\u00famero de n\u00edveis, a posi\u00e7\u00e3o dos orbitais moleculares HOMO e LUMO em rela\u00e7\u00e3o aos autovalores foi calculada de acordo com as equa\u00e7\u00f5es (5.40) e (5.41).

$$\text{HOMO} = \frac{\text{n\u00edveis}}{2} \quad (5.40)$$

$$\text{LUMO} = \frac{\text{n\u00edveis}}{2} + 1 \quad (5.41)$$

Como o *Gap* das geometrias analisadas \u00e9 entendido como a diferen\u00e7a entre as energias dos orbitais moleculares HOMO e LUMO, este pode ser escrito de acordo com a (5.42).

$$\text{Gap} = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} \quad (5.42)$$

As equa\u00e7\u00f5es (5.39), (5.40), (5.41) e (5.42) foram utilizadas no desenvolvimento do algoritmo utilizado para a coleta dos valores de *Gap* das geometrias calculadas com m\u00e9todo semi-emp\u00edrico e *ab initio*.

6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos programas desenvolvidos e das unidades básicas escolhidas gerou-se os planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), tendo como referencial os parâmetros de rede da célula unitária zinco blenda do GaAs. Para o crescimento destes planos cristalinos considerou-se as direções de crescimento na horizontal e vertical. Onde a translação das unidades básicas na horizontal corresponde à quantidade de unidades básicas por nível, e a translação na vertical corresponde à quantidade de níveis, sendo representadas pelas letras (n) e (m).

Para a identificação dos diferentes modelos de planos cristalinos desenvolvidos, utilizou-se a seguinte notação:



Em que $(\text{GaAs})_2$ corresponde as unidades básicas escolhidas para representar os planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), que são formadas por quatro átomos, sendo dois átomos de Gálio (Ga), e dois átomos de Arsênio (As). E (n) e (m) representam a quantidade de unidades básicas por nível, e a quantidade de níveis.

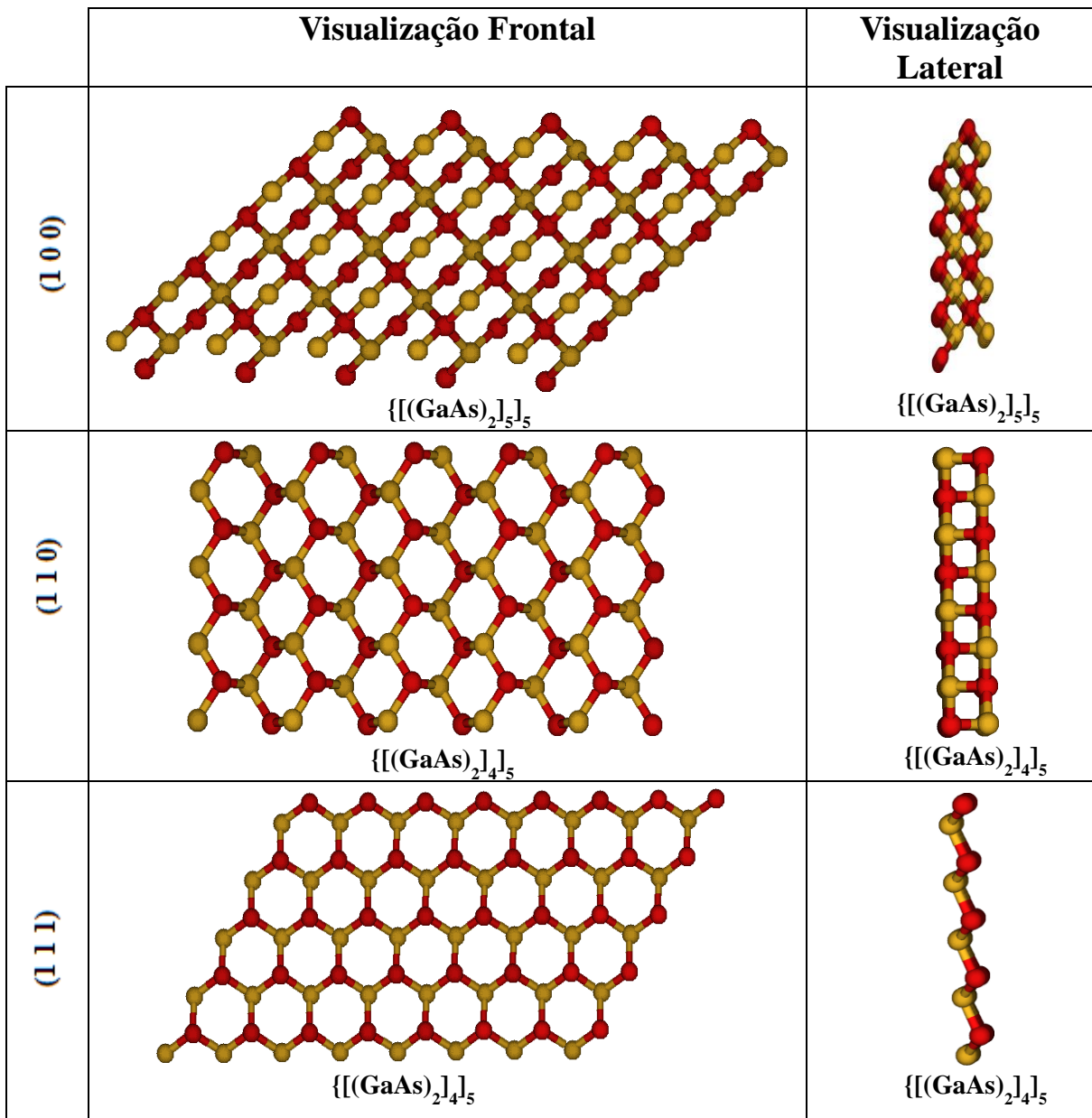
Devido ao fato do Arseneto de Gálio (GaAs) pertencer ao sistema cúbico de face centrada (CFC), tem-se a existência de planos cristalinos equivalentes, diferenciando-se apenas em suas direções de crescimento e nos pontos de intersecção sobre os eixos coordenados x, y e z. Como exemplo de planos cristalinos equivalentes podem se destacar os planos (0 1 0) e (0 0 1) que são equivalentes ao (1 0 0), e os planos (0 1 1) e (1 0 1) equivalentes (1 1 0) (BARRON, 2011).

Devido a essa possibilidade de equivalência escolheu-se dentre os planos

equivalentes os modelos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) para desenvolver o presente estudo, e estudar a correlação entre a direção de crescimento com as propriedades apresentadas.

Na Figura 6.1 é mostrado uma visualização frontal e lateral de alguns modelos dos planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) que foram gerados utilizando-se os programas desenvolvidos disponíveis no anexo (A).

Figura 6.1 – Visualização frontal e lateral dos planos cristalinos (1 0 0) $n5m5$, (1 1 0) $n4m5$ e (1 1 1) $n4m5$



Pode se observar a partir da visualização frontal mostrada na Figura 6.1 que os planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0), (1 1 1) são formados basicamente por hexágonos, constituídos por átomos alternados de Ga e As, preservando-se a estequiometria inicial do GaAs, ou seja, (1:1).

Através da visualização lateral observa-se que o conjunto de átomos dos planos cristalinos apresentam diferentes arranjos no espaço, isso ocorre devido à conformação adotada pelas unidades básicas escolhidas, onde essa conformação adotada está diretamente associada com a disposição inicial dos átomos de Ga e As dentro da célula unitária, ou seja, sua posição em relação aos parâmetros de rede a , b e c .

Desta forma observa-se que o plano cristalino (1 0 0) é constituído por quatro camadas, sendo que duas camadas são formadas por átomos de Ga e duas por átomos de As. O plano cristalino (1 1 0) é constituído por duas camadas que possuem átomos de Ga e As alternados ao longo da direção de crescimento, e o plano (1 1 1) é formado por duas camadas, sendo uma camada de Ga e uma de As. Em comparação com os modelos descritos na literatura, os planos cristalinos gerados a partir dos programas desenvolvidos estão de acordo com os obtidos por SAAVEDRA e colaboradores (2009), KARKARE; BOULET, (2015) e LEE; YON, (2010).

6.1 – Energias dos planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1)

Utilizando-se as geometrias dos planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) calculou-se a energia total dessas geometrias com o método semi-empírico PM7, disponível no pacote MOPAC 2012 (STEWART, 2012), e os métodos *ab initio* HF e B3LYP com a base 3-21G, disponíveis no pacote Gaussian G03 (FRISCH, 2004).

No total foram calculadas as energias de 170 modelos de plano cristalinos, dos quais 80 modelos correspondem ao plano (1 0 0), 75 ao plano (1 1 0) e 75 ao plano (1 1 1). Para simular o crescimento destes planos foram utilizados os valores de (n) e (m) descritos na Tabela 5.3 da metodologia.

A análise da estabilidade de formação dos planos cristalinos em função da quantidade de unidades básicas por nível foi feita através da variação relativa de energia, adotando-se como referencial para comparação a energia dos menores modelos de planos cristalinos gerados. O cálculo da variação relativa de energia foi feito através da diferença de energia do plano cristalino analisado e a energia adotada como referencial para cada plano cristalino, dividido pela energia adotada como referencial, assim como mostrado na equação (5.21).

As energias adotadas como referencial foram: -2788,62 eV que corresponde a energia do modelo $\{[(\text{GaAs})_2]_5\}_2$ do plano (1 0 0), -1482,20 eV para o modelo $\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_1$ do plano (1 1 0), e -1484,34 eV para o modelo $\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_1$ do plano (1 1 1).

Na Tabela 6.1 são mostradas as energias calculadas utilizando o método semi-empírico PM7, bem como as respectivas variações relativas de energia calculadas para os planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) contendo apenas um nível (m=1).

Tabela 6. 1 – Energias e variação relativa de energia para os planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), calculadas em função da quantidade de unidades básicas por nível (n), utilizando o método semi-empírico PM7

Plano (1 0 0)					Plano (1 1 0)					Plano (1 1 1)				
n	m	Nº de átomos	E Total (eV)	$\Delta E_{(n)}$	n	m	Nº de átomos	E Total (eV)	$\Delta E_{(n)}$	n	m	Nº de átomos	E Total (eV)	$\Delta E_{(n)}$
5	2	30	-2788,62	0,00	4	1	16	-1488,11	0,00	4	1	16	-1484,34	0,00
6	2	36	-3346,78	0,20	5	1	20	-1861,24	0,25	5	1	20	-1856,56	0,25
7	2	42	-3904,95	0,40	6	1	24	-2234,38	0,50	6	1	24	-2228,82	0,50
8	2	48	-4463,15	0,60	7	1	28	-2607,51	0,75	7	1	28	-2601,09	0,75
9	2	54	-5021,35	0,80	8	1	32	-2980,64	1,00	8	1	32	-2973,35	1,00
10	2	60	-5579,57	1,00	9	1	36	-3353,77	1,25	9	1	32	-3345,62	1,25
11	2	66	-6137,80	1,20	10	1	40	-3726,89	1,50	10	1	40	-3717,89	1,50
12	2	72	-6696,03	1,40	11	1	44	-4100,02	1,75	11	1	44	-4090,17	1,75
13	2	78	-7254,26	1,60	12	1	48	-4473,15	2,00	12	1	48	-4462,45	2,00
14	2	84	-7812,50	1,80	13	1	52	-4846,27	2,26	13	1	52	-4834,73	2,26
15	2	90	-8370,74	2,00	14	1	56	-5219,40	2,51	14	1	56	-5207,00	2,51
16	2	96	-8928,97	2,20	15	1	60	-5592,53	2,76	15	1	60	-5579,27	2,76
17	2	102	-9487,21	2,40	16	1	64	-5965,65	3,00	16	1	64	-5951,57	3,00

Através das energias calculadas para os modelos de planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) usando o método semi-empírico PM7 pode se observar que a energia destas geometrias diminui a medida que se aumenta a quantidade de unidades básicas por nível (n), ocasionando um aumento na variação relativa de energia ($\Delta E_{(n)}$), a qual adquire valores positivos e cada vez maiores.

Como a variação relativa de energia é uma variável dependente da energia adotada como referencial e da energia do plano cristalino analisado, o valor obtido pode ser utilizado para prever a estabilidade de formação dos planos cristalinos, ou seja, quanto maior os valores obtidos, maior é a estabilidade do modelo analisado em comparação com o referencial. Isto deve-se ao fato de o modelo analisado apresentar uma menor energia comparada com a energia adotada como referencial, no qual menores valores de energia estão associados a uma maior estabilidade do sistema.

As variações relativas de energia descritas na Tabela 6.1 apresentam a mesma tendência para os planos cristalino (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), ou seja, adquire valores maiores em função do aumento da quantidade de unidades básicas por nível. O aumento de incrementos constantes na variação de energia em função do número de unidades básicas por nível, está diretamente associado a análise de geometrias não otimizadas, obtidas diretamente dos parâmetros de rede da célula unitária do GaAs.

Na Tabela 6.2, são apresentadas as energias e a variação relativa de energia calculada em função da quantidade de níveis (m).

Tabela 6.2 – Energias e variação relativa de energia para os planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), calculadas em função da quantidade de níveis (m), utilizando o método semi-empírico PM7

Plano (1 0 0)					Plano (1 1 0)					Plano (1 1 1)				
n	m	Nº de átomos	Energia Total (eV)	$\Delta E_{(m)}$	n	m	Nº de átomos	Energia Total (eV)	$\Delta E_{(m)}$	N	m	Nº de átomos	Energia Total (eV)	$\Delta E_{(m)}$
---	--	---	---	---	20	1	80	-7458,16	0,00	20	1	80	-7440,68	0,00
20	2	120	-11161,94	0,00	20	2	160	-14967,85	1,00	20	2	160	-14918,49	1,00
20	3	200	-18638,44	0,67	20	3	240	-22485,98	2,01	20	3	240	-22435,82	2,01
20	4	280	-26125,62	1,34	20	4	320	-30004,21	3,02	20	4	320	-29964,88	3,03
20	5	360	-33599,69	2,01	20	5	400	-37522,31	4,03	20	5	400	-37496,66	4,04

Assim como mostrado na Tabela 6.2, o aumento da quantidade de níveis promove uma redução na energia total dos planos cristalinos, e conseqüentemente um aumento na variação relativa de energia ($\Delta E_{(m)}$).

O aumento na variação relativa de energia é provocado devido a maior estabilidade dos planos cristalinos com maiores quantidades de níveis, no entanto pode-se observar que os incrementos adicionados de um nível para outro, apresentam valores diferentes quando comparados entre os planos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), ou seja, para o plano (1 0 0) o incremento entre os níveis é de aproximadamente 0,67 eV, enquanto que para os planos (1 1 0) e (1 1 1) é de aproximadamente 1,00 eV.

Esta diferença observada no incremento da variação relativa de energia é atribuída à estabilidade dos planos cristalinos quando comparados entre si, sugerindo que os modelos de planos cristalinos (1 1 0) e (1 1 1) apresentam uma maior estabilidade quando comparados ao plano (1 0 0). No entanto, devido aos planos (1 1 0) e (1 1 1) apresentarem valores muito próximos de energia, os incrementos na variação relativa para estes modelos são iguais.

As energias calculadas para os modelos de planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) descritas nas Tabelas 6.1 e 6.2, mostram que os planos cristalinos que apresentam uma maior quantidade de unidades básicas por nível (n), bem como uma maior quantidade de níveis (m), são energeticamente mais favoráveis em relação as geometrias menores, apresentando portanto uma maior estabilidade em termos de energia. Esse mesmo comportamento foi observado por Kusku e Berber (2009), e Lu e colaboradores (2013) ressaltando que a estabilidade de sistemas químicos tais como clusteres e estruturas tubulares é uma variável dependente da quantidade de átomos e conseqüentemente do tamanho desses sistemas.

A maior estabilidade apresentada pelos planos cristalinos com maiores valores de (n) e (m), está diretamente relacionada com a redução da quantidade

de valências livres presentes na estrutura, através do aumento da quantidade de níveis e da quantidade de unidades básicas por nível. Desta forma as operações matriciais de translação na horizontal e na vertical aplicadas sobre as unidades básicas escolhidas fazem com que a quantidade de valências livres presentes nas estruturas sejam reduzidas através da formação de ligações químicas entre os átomos de Ga e As.

A operação de translação na horizontal (n), aplicada sobre a unidade básica do plano $(1\ 0\ 0)$, promove a formação de átomos de Ga e As bivalentes e trivalentes, enquanto a translação na vertical (m) favorece a formação de átomos de Ga e As tri e tetravalentes.

Para o plano $(1\ 1\ 0)$, o aumento da quantidade de unidades básicas por nível, através da operação de translação na horizontal, e o aumento da quantidade de níveis, através da translação na vertical, favorecem a formação de átomos de Ga e As bi e trivalentes. E o aumento da quantidade de unidades básicas do plano $(1\ 1\ 1)$ por nível favorece a formação de átomos bivalentes, enquanto o aumento da quantidade de níveis favorece a formação de átomos bi e trivalentes. Desta forma, tem-se que o aumento da quantidade de níveis, bem como o aumento da quantidade de unidades básicas por nível, promove a redução da quantidade de átomos monovalentes presentes na estrutura, através da formação de átomos bi, tri ou tetravalentes, resultantes do tipo de plano cristalino e do sentido de crescimento, ou seja, o $(1\ 0\ 0)$ estaria mais saturado e portanto de menor energia.

A redução da quantidade de valências livres presentes nos modelos dos planos cristalinos $(1\ 0\ 0)$, $(1\ 1\ 0)$ e $(1\ 1\ 1)$ através das operações matriciais de translação na horizontal (n) e na vertical (m), é o fator principal responsável pela redução na energia total calculada para os modelos que apresentam maiores valores de (n) e (m) , devido a formação de novas ligações químicas dando origem a uma maior quantidade de átomos trivalentes e tetravalentes

dependendo do plano analisado.

Através dos valores de (n) e (m) adotados para simular o crescimento dos planos cristalino (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), foram obtidos 33 isômeros, dos quais 11 correspondem ao plano (1 0 0), 11 correspondem ao plano (1 1 0) e 11 ao plano (1 1 1). Estes modelos são mostrados na Tabela 6.3 com suas respectivas energias, que foram calculadas utilizando-se o método PM7.

Tabela 6. 3 – Energias calculadas para os isômeros dos planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) utilizando o método semi-empírico PM7

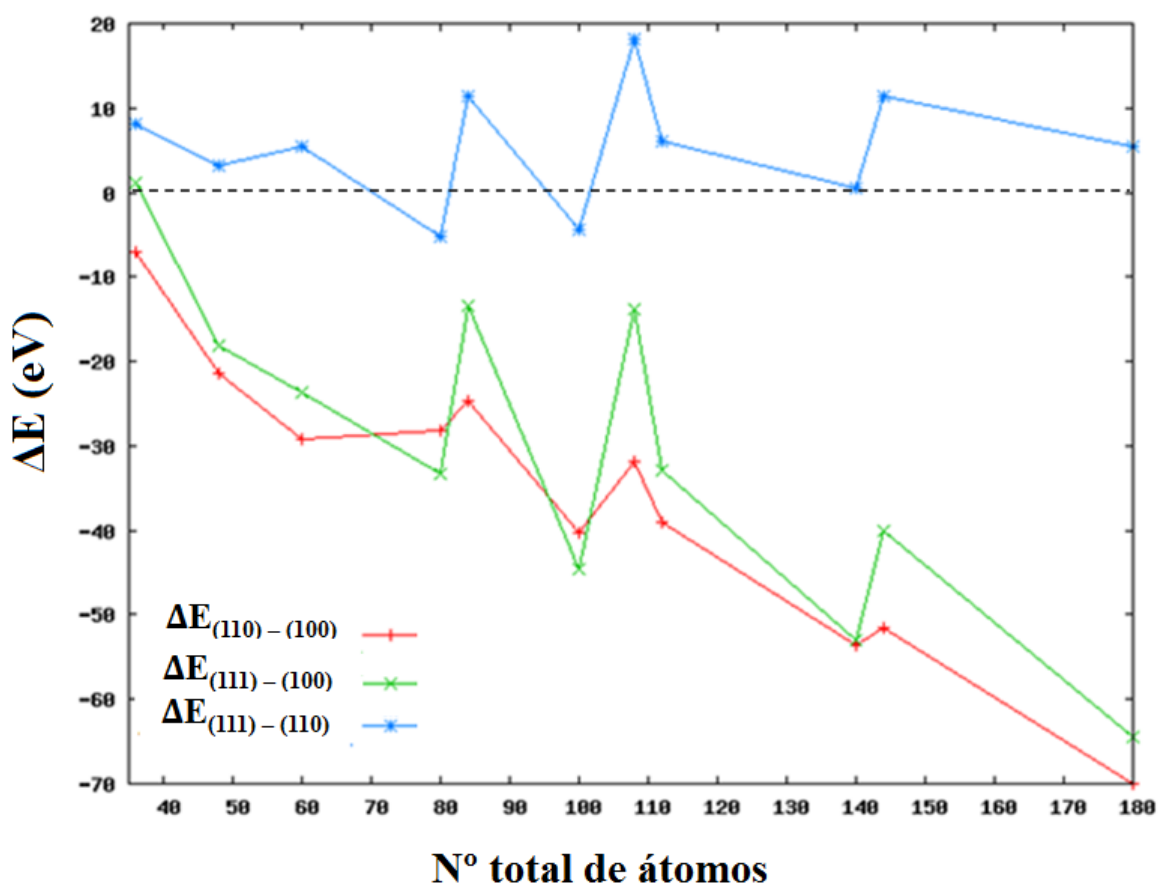
Nº de átomos	Plano (1 0 0)			Plano (1 1 0)			Plano (1 1 1)		
	n_i	m_i	Energia (eV)	n_j	m_j	Energia (eV)	n_j	m_j	Energia (eV)
36	6	2	-3346,78	9	1	-3353,77	9	1	-3345,62
48	8	2	-4463,15	4	3	-4484,56	4	3	-4481,32
60	10	2	-5579,57	5	3	-5608,73	5	3	-5603,21
80	8	3	-7454,21	4	5	-7482,40	4	5	-7487,54
84	6	4	-7834,85	7	3	-7859,55	7	3	-7848,17
100	10	3	-9318,25	5	5	-9358,49	5	5	-9362,79
108	6	5	-10078,06	9	3	-10109,94	9	3	-10091,87
112	8	4	-10447,72	7	4	-10486,83	7	4	-10480,02
140	10	4	-13060,65	7	5	-13114,17	7	5	-13113,69
144	8	5	-13438,26	9	4	-13489,75	9	4	-13478,32
180	10	5	-16799,46	9	5	-16869,58	9	5	-16864,17

Como a escolha dos isômeros foi feita em função do número total de átomos do plano (1 0 0), pode-se observar que os modelos de planos cristalinos

analisados possuem diferentes quantidade de unidades básicas por nível (n), bem como quantidade de níveis (m). Como por exemplo: para os isômeros com 36 átomos, o plano (1 0 0) possui 6 unidades básicas por nível e 2 níveis, enquanto os planos (1 1 0) e (1 1 1) possuem 9 unidades básicas por nível e 1 nível. Desta forma os planos cristalinos (1 1 0) e (1 1 1) apresentam uma maior quantidade de átomos por nível, e menor quantidade de níveis em relação ao plano (1 0 0) com 36 átomos.

Na Figura 6.2 é apresentado um gráfico da variação de energia (ΔE), obtido através da diferença entre as energias dos modelos isômeros, de acordo com as equações (5.29). A curva em azul representa a variação de energia entre os isômeros dos planos (1 1 1) e (1 1 0), a curva em verde é a variação de energia entre os isômeros (1 1 1) e (1 0 0), e a curva em vermelho descreve a variação de energia entre os isômeros (1 1 0) e (1 0 0).

Figura 6. 2 – Gráfico da variação de energia (ΔE), calculada através da diferença entre a energia dos isômeros (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1)



Como mostrado na Figura 6.2, pode se observar através das variações de energia (ΔE) calculadas para os trinta e três isômeros dos planos cristalinos analisados, que os planos (1 1 0) e (1 1 1) apresentam uma maior estabilidade quando comparados ao plano (1 0 0), sendo esta estabilidade descrita através do comportamento decrescente das curvas em vermelho e verde, que representam as variação de energia $\Delta E_{(111)-(100)}$ e $\Delta E_{(110)-(100)}$.

Devido aos planos cristalinos (1 1 0) e (1 1 1) apresentarem valores próximos de energia, isto faz com que as curvas geradas para as variações de energia com o plano (1 0 0), apresentem o mesmo comportamento decrescente. No entanto, comparando-os entre si, tem-se que os modelos (1 1 0) apresentam uma maior estabilidade em relação aos (1 1 1), pois as variações de energia calculadas para estes modelos apresentam uma maior taxa de valores positivos, mostrados através da curva em azul. Desta forma, pode se classificar os planos cristalinos em uma escala decrescente de estabilidade como sendo plano (1 1 0) > plano (1 1 1) > plano (1 0 0).

Os pontos de máximo observados ao longo das curvas em vermelho e verde são atribuídos aos casos em que os modelos do plano (1 0 0) apresentam mais níveis em relação aos planos que estão sendo comparados. Desta forma, os planos (1 1 0) e (1 1 1) apresentam mais valências livres em relação ao plano (1 0 0), isto faz com que a estabilidade destas geometrias seja afetada ocasionando um aumento na variação de energia.

Apesar de ocorrer uma elevação na variação de energia, entre os isômeros do plano (1 0 0), que possuem uma quantidade de níveis superior em relação ao (1 1 0) e (1 1 1), os planos (1 1 0) e (1 1 1) ainda permanecem como sendo mais estáveis, isto pode ser observado através das variações de energia que assumem valores negativos.

Na Tabela 6.4 é mostrado o número de ligações químicas, e a quantidade de valências livres, que foram calculadas em função da quantidade de átomos,

para os isômeros (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), onde (n_{lig}) representa o número de ligações químicas e (n_{val}) representa a quantidade de valências livres.

Tabela 6. 4 – Número de ligações químicas (n_{lig}) e quantidade de valências livres (n_{val}), calculadas para os isômeros (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1)

n_i	m_i	Nº total de átomos	Plano (1 0 0)			Plano (1 1 0)			Plano (1 1 1)		
			Modelos	n_{lig}	n_{val}	Modelos	n_{lig}	n_{val}	Modelos	n_{lig}	n_{val}
6	2	36	$\{[(\text{GaAs})_2]_6\}_2$	41	62	$\{[(\text{GaAs})_2]_9\}_1$	43	58	$\{[(\text{GaAs})_2]_9\}_1$	35	60
8	2	48	$\{[(\text{GaAs})_2]_8\}_2$	55	82	$\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_3$	62	70	$\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_3$	53	70
10	2	60	$\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_2$	69	102	$\{[(\text{GaAs})_2]_5\}_3$	79	82	$\{[(\text{GaAs})_2]_5\}_3$	67	86
8	3	80	$\{[(\text{GaAs})_2]_8\}_3$	102	113	$\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_5$	106	106	$\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_5$	88	110
6	4	84	$\{[(\text{GaAs})_2]_6\}_4$	111	117	$\{[(\text{GaAs})_2]_7\}_3$	113	120	$\{[(\text{GaAs})_2]_7\}_3$	95	124
10	3	100	$\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_3$	128	134	$\{[(\text{GaAs})_2]_5\}_5$	135	130	$\{[(\text{GaAs})_2]_5\}_5$	105	126
6	5	108	$\{[(\text{GaAs})_2]_6\}_5$	134	140	$\{[(\text{GaAs})_2]_9\}_3$	147	142	$\{[(\text{GaAs})_2]_9\}_3$	123	150
8	4	112	$\{[(\text{GaAs})_2]_8\}_4$	149	156	$\{[(\text{GaAs})_2]_7\}_4$	153	144	$\{[(\text{GaAs})_2]_7\}_4$	122	146
10	4	140	$\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_4$	187	178	$\{[(\text{GaAs})_2]_7\}_5$	193	175	$\{[(\text{GaAs})_2]_7\}_5$	149	175
8	5	144	$\{[(\text{GaAs})_2]_8\}_5$	196	180	$\{[(\text{GaAs})_2]_9\}_4$	199	183	$\{[(\text{GaAs})_2]_9\}_4$	158	189
10	5	180	$\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_5$	246	236	$\{[(\text{GaAs})_2]_9\}_5$	251	210	$\{[(\text{GaAs})_2]_9\}_5$	193	227

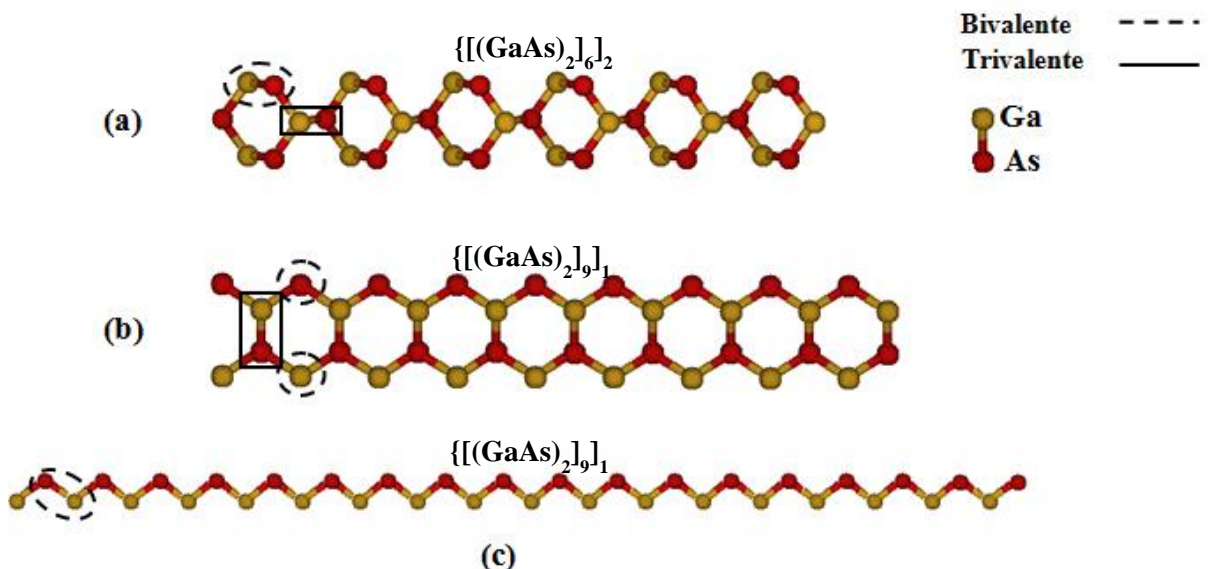
Na Tabela 6.4, pode-se observar que o número de ligações químicas e a quantidade de valências livres aumentam na medida em que se aumenta a quantidade de átomos para os modelos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1). Comparando-se

o número de ligações químicas entre os isômeros dos planos cristalinos tem-se que o plano (1 1 0) apresenta uma maior quantidade de ligações químicas, seguido pelo plano (1 0 0) e pelo plano (1 1 1). Para as valências livres tem-se que os modelos (1 0 0) tendem a apresentar-se como sendo os que apresentam a maior quantidade de valências livres, ocorrendo inversão quando possuem uma maior quantidade de níveis em relação aos outros modelos.

Os isômeros do plano (1 1 0) apresentam uma maior quantidade de ligações químicas devido a conformação adotada pela sua respectiva unidade básica, favorecendo a formação de uma maior quantidade de átomos trivalentes em relação aos planos (1 0 0) e (1 1 1).

Na Figura 6.3 são apresentados os isômeros dos planos (1 0 0) (a), (1 1 0) (b) e (1 1 1) (c) que possuem 36 átomos, onde o modelo $\{[(\text{GaAs})_2]_6\}_2$ do plano (1 0 0) é formado por quarenta e uma ligações químicas, enquanto o modelo $\{[(\text{GaAs})_2]_9\}_1$ do plano (1 1 0) é formado por quarenta e três ligações químicas e o modelo $\{[(\text{GaAs})_2]_9\}_1$ do plano (1 1 1) é formado por trinta e cinco ligações químicas.

Figura 6. 3 – Isômeros dos planos (1 0 0) (a), (1 1 0) (b) e (1 1 1) (c) formados por 36 átomos, com destaque para os átomos bivalentes e trivalentes



A partir das ligações químicas que são formadas em função da quantidade de unidades básicas e da quantidade de níveis, tem-se que o modelo $\{[(\text{GaAs})_2]_6\}_2$ do plano (1 0 0) é formado por vinte e seis átomos bivalentes e dez átomos trivalentes, enquanto o modelo $\{[(\text{GaAs})_2]_9\}_1$ do plano (1 1 0) é formado por dois átomos monovalentes, dezoito átomos bivalente e dezesseis átomos trivalentes, e o modelo $\{[(\text{GaAs})_2]_9\}_1$ do plano (1 1 1) é formado por dois átomos monovalentes, e trinta e quatro átomos bivalentes.

Comparando-se essas informações tem-se que entre os isômeros dos planos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) o modelo $\{[(\text{GaAs})_2]_9\}_1$ do plano (1 1 0) apresenta uma maior estabilidade em relação ao modelo $\{[(\text{GaAs})_2]_6\}_2$ do plano (1 0 0) e ao modelo $\{[(\text{GaAs})_2]_9\}_1$ do plano (1 1 1). Devido a maior quantidade de ligações químicas, maior quantidade de átomos trivalentes e menor quantidade de átomos bivalentes, seguido pelo modelo $\{[(\text{GaAs})_2]_6\}_2$ do plano (1 0 0) que apresenta menos átomos trivalentes e mais átomos bivalentes em relação ao modelo $\{[(\text{GaAs})_2]_9\}_1$ do plano (1 1 0). O modelo $\{[(\text{GaAs})_2]_9\}_1$ do plano (1 1 1) é considerado o modelo menos estável comparado aos modelos dos plano (1 1 0) e (1 0 0) formados por 36 átomos, devido a menor quantidade de ligações químicas, e maior concentração de átomos bivalentes.

Desta forma, tem-se que os fatores que implicam diretamente na estabilidade de formação dos planos cristalinos, são o número de ligações químicas e a quantidade de valências livres dos átomos de Ga e As, que são variáveis dependentes da conformação adotada pelas unidades básicas, da quantidade de unidades básicas por nível (n) e da quantidade de níveis (m).

6.2 – Nanotubos de GaAs

As geometrias dos nanotubos foram gerados a partir de um conjunto de operações matriciais de translação, rotação e da conversão de coordenadas cartesianas para coordenadas polares, aplicadas aos planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), obtidos inicialmente utilizando os parâmetros de rede (a , b , c , α , β , γ), e as coordenadas dos átomos de Ga e As da célula unitária.

Para a representação dos nanotubos de GaAs utilizou-se como referencial a nomenclatura dos modelos de planos cristalinos, e os valores de (n) e (m), a partir destas informações os nanotubos gerados serão representados utilizando as notações descritas na Tabela 6.5.

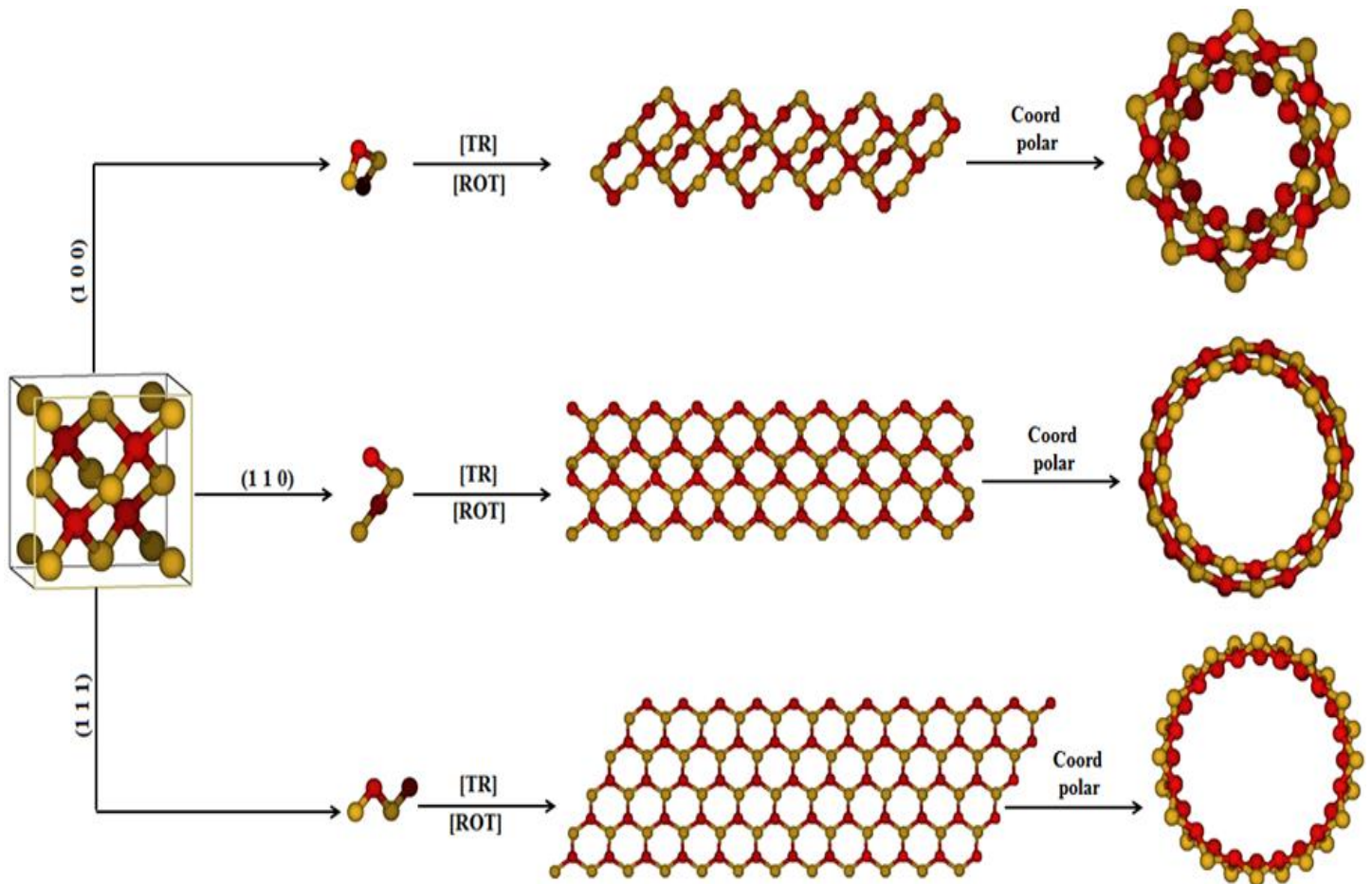
Tabela 6. 5 – Nomenclatura empregada para a identificação dos tipos de nanotubos

Tipo de nanotubo	Nomenclatura
(1 0 0)	$\{[(\text{GaAs})_2]_n\}_m(1\ 0\ 0)$
(1 1 0)	$\{[(\text{GaAs})_2]_n\}_m(1\ 1\ 0)$
(1 1 1)	$\{[(\text{GaAs})_2]_n\}_m(1\ 1\ 1)$

Como os nanotubos foram obtidos a partir dos planos cristalinos, o cálculo do número de átomos total para estas geometrias é igual ao desenvolvido para seus respectivos planos cristalinos através das equações (5.23), (5.24) e (5.25).

Na Figura 6.4 é apresentado um esquema simplificado da metodologia utilizada para obtenção dos nanotubos de GaAs, onde [TR] e [ROT] representam as matrizes utilizadas para a translação e rotação, e (coord polar) é a conversão de coordenadas cartesianas para coordenadas polares, sendo estas operações matriciais descritas na metodologia.

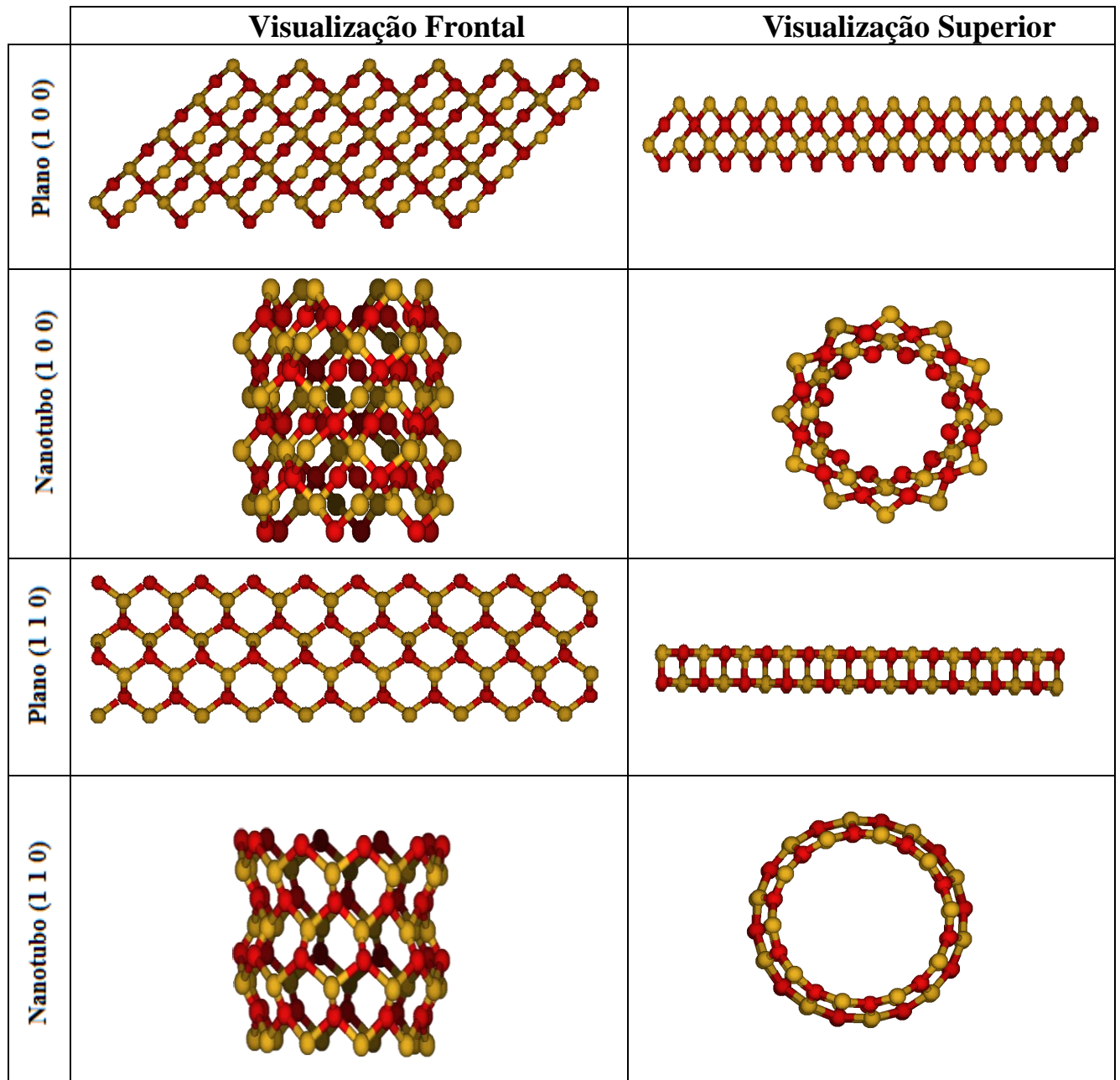
Figura 6.4 – Esquema simplificado da metodologia empregada para obtenção dos nanotubos de GaAs a partir dos planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1)

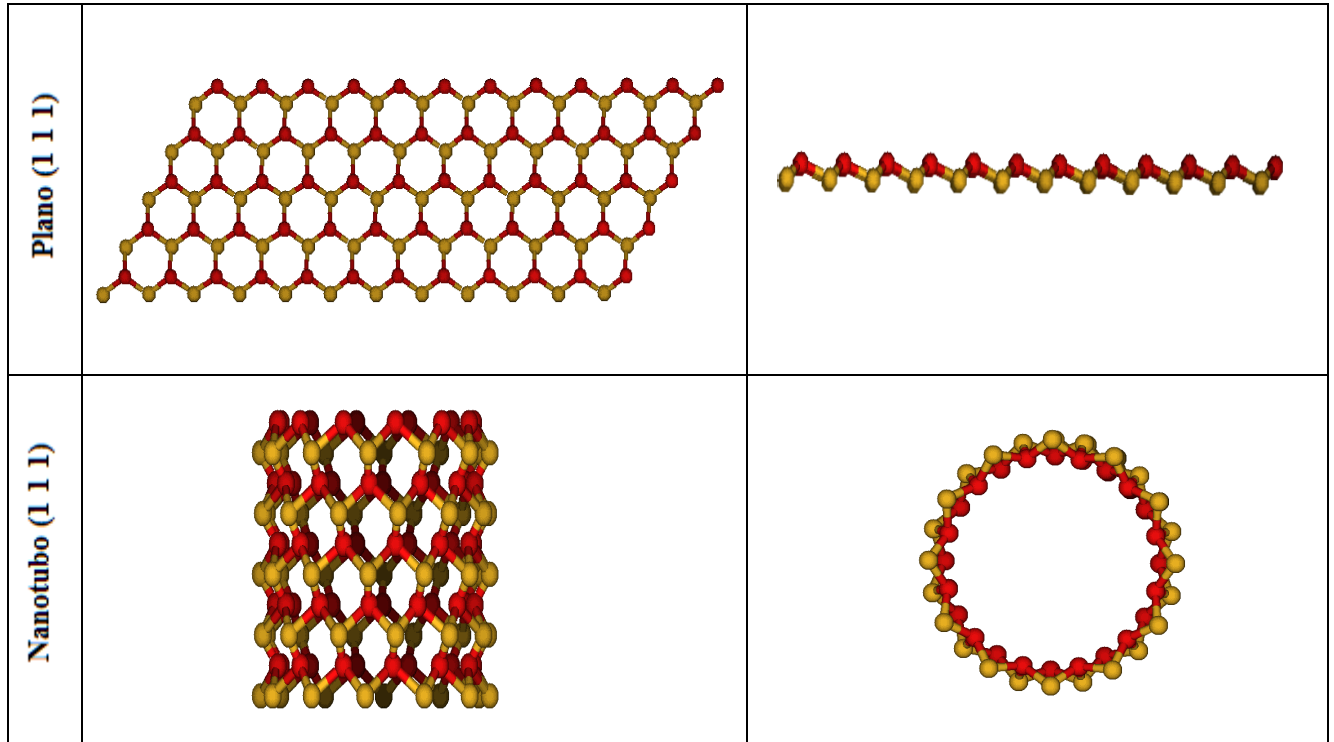


Na Figura 6.5 é mostrado a visualização frontal e superior para os modelos $\{[(\text{GaAs})_2]_6\}_5$ do plano cristalino (1 0 0), $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_2$ do plano (1 1 0) e $\{[(\text{GaAs})_2]_6\}_5$ do plano (1 1 1), com seus respectivos nanotubos.

Como os nanotubos de GaAs foram obtidos a partir da curvatura dos planos cristalinos utilizando um conjunto de operações matriciais, pode se observar na Figura 6.5, que estas geometrias preservam a mesma simetria e conformação, bem como a disposição dos átomos nos planos cristalinos.

Figura 6.5 – Visualização frontal e superior dos modelos de planos cristalinos $\{[(\text{GaAs})_2]_6\}_5(1\ 0\ 0)$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_2(1\ 1\ 0)$ e $\{[(\text{GaAs})_2]_6\}_5(1\ 1\ 1)$, com seus respectivos nanotubos





Para as geometrias de nanotubos que foram obtidos a partir do plano (1 0 0) tem-se que estas são formadas por quatro camadas de átomos, das quais duas são compostas por átomos de Ga e duas por átomos de As. Nos nanotubos do tipo (1 1 0) os átomos de Ga e As estão dispostos alternadamente dando origem a duas camadas assim. E os nanotubos do plano (1 1 1) são formados por duas camadas, assim como os do tipo (1 1 0), no entanto uma camada é composta por átomos de Ga e outra de átomos de As, dispostos em um conformação de *zigzag*, com os átomos de Ga na parte externa e os átomo de As na parte interna, assim como no seu respectivo plano cristalino.

6.1 – Estruturas curvas e cálculo da energia de enrolamento

A curvatura dos planos cristalinos foi realizada com o objetivo de se controlar e avaliar a formação de geometrias com o formato cilíndrico, comparando-as com suas respectivas geometrias iniciais. Para a simulação de

curvatura dos planos cristalinos até a geometria de um nanotubo utilizou-se como referencial o comprimento (l) dos planos cristalinos. Este pode ser considerado como sendo aproximadamente o perímetro (p) das geometrias cilíndricas, após a conversão de coordenadas cartesianas para coordenadas polares, obtendo-se assim as geometrias dos nanotubos.

Como os nanotubos apresentam um formato interno que se assemelha a uma circunferência, adotou-se como referencial para simulação das estruturas curvas, o ângulo de uma circunferência completa, ou seja, 2π (360°). Desta forma tem-se que o perímetro dos nanotubos pode ser escrito de acordo com a equação (6.1).

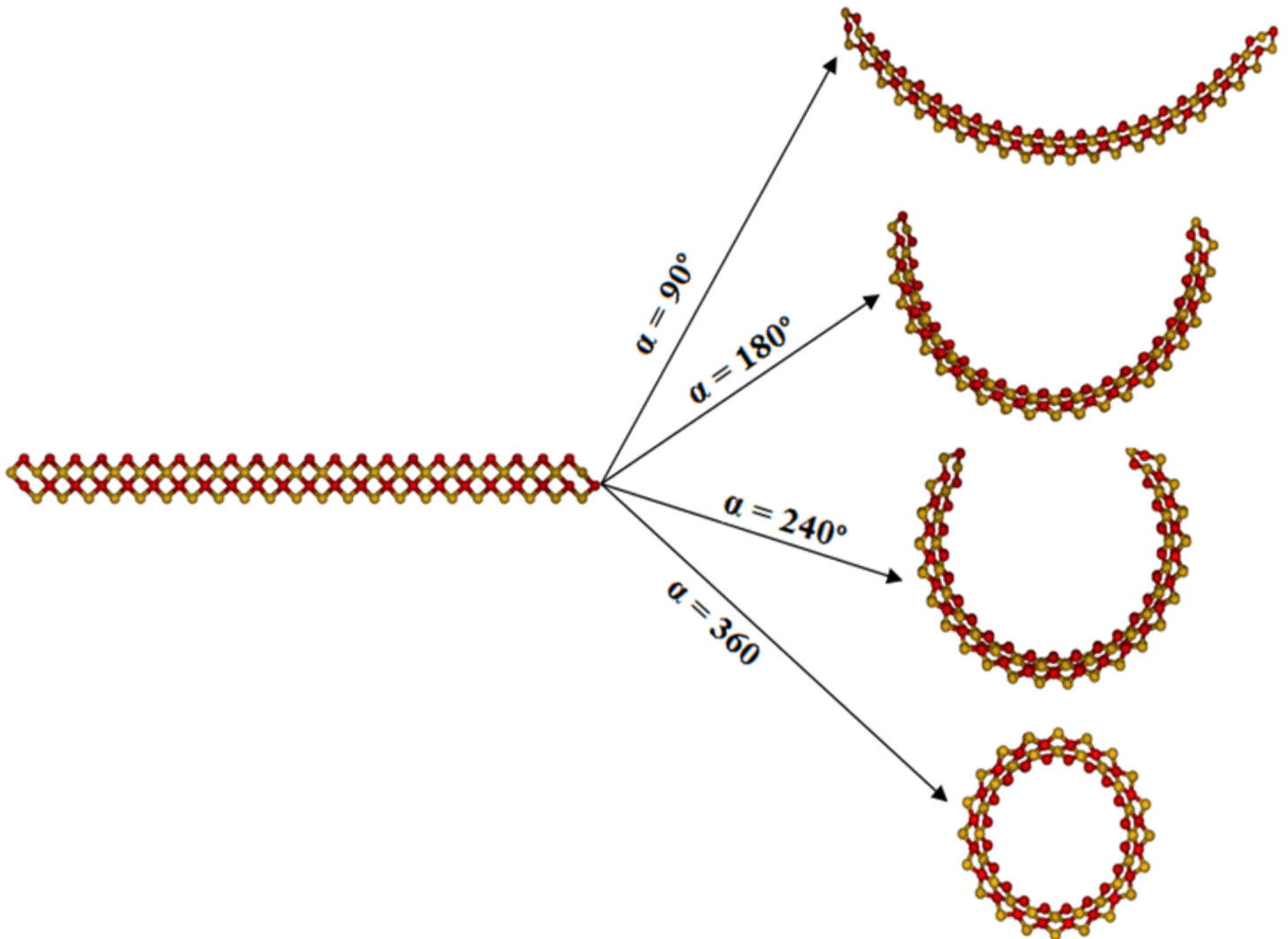
$$P = \frac{2\pi r \alpha}{360} \quad (6.1)$$

Em que P é o perímetro, r é o raio, e α é o ângulo de curvatura.

Para uma circunferência completa, tem-se que α é igual a 360° , desta forma a simulação de estruturas curvas foi realizada através da modificação no ângulo (α), descrito na equação (6.1). Adotou-se como ângulos de curvatura (α), iguais a 90° , 180° e 240° , que foram aplicados na equação (6.1) obtendo-se estruturas curvas com geometria intermediária entre planos cristalinos e nanotubos .

Na Figura 6.6, é apresentado um exemplo das geometrias que foram obtidas para o modelo $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_5$ do plano (1 0 0), através da modificação no ângulo de curvatura descrito na equação (6.1).

Figura 6. 6 – Representação da curvatura do modelo (1 0 0) $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_5$ plano cristalino até atingir a geometria de um nanotubo, utilizando-se os ângulos α igual a 90° , 180° e 240°



Como mostrado na Figura 6.6, a modificação no ângulo de curvatura (α), promove a formação de novas geometrias com diferentes curvaturas, até se atingir a geometria de um nanotubo. A partir destas geometrias obtidas usando os ângulos (α), iguais a 90° , 180° , 240° e 360° calculou-se a energia de enrolamento dos planos cristalinos até se atingir a geometria de um nanotubo, em função da quantidade de unidades básicas por nível (n) e da quantidade de níveis (m).

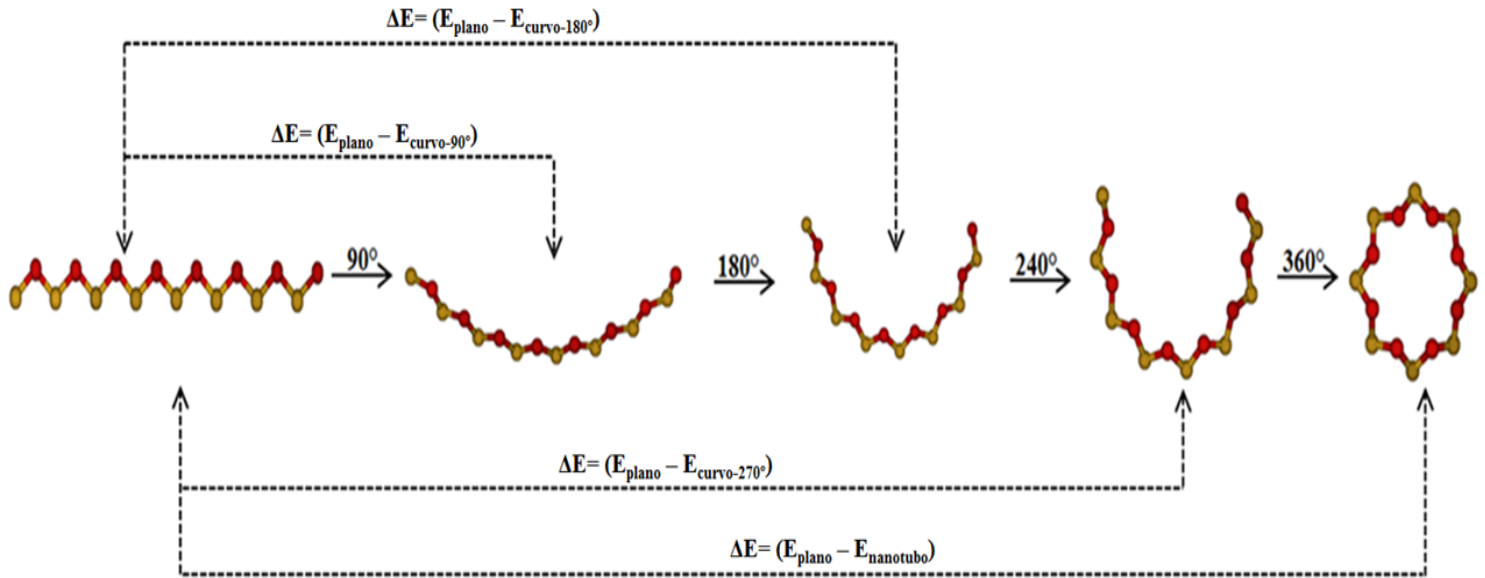
Para a análise em função do número de unidades básicas por nível foram utilizados para o plano (1 0 0) os modelos $\{[(\text{GaAs})_2]_6\}_2$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_2$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_2$ e para os planos cristalinos (1 1 0) e (1 1 1) os modelos $\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_1$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_1$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_1$, considerando-se fixo a quantidade de níveis (m) e variando-se a quantidade de unidades básicas por nível entre ($4 \leq n \leq 20$).

Já a análise em função da quantidade de níveis foi feita utilizando os modelos de planos cristalinos com a maior quantidade de unidades básicas por nível ($n=20$), variando-se a quantidade de níveis entre $1 \leq m \leq 5$. Para a análise da energia de enrolamento em função da quantidade de níveis foram utilizados para o plano (1 0 0) os modelos de plano cristalino $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_2$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_3$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_4$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_5$ e para os planos cristalinos (1 1 0) e (1 1 1) foram utilizados os modelos $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_1$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_2$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_3$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_4$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_5$.

O cálculo da energia de enrolamento foi feito utilizando-se a equação (5.30), a partir da variação de energia (ΔE_{enrol}), que foi calculada através da diferença entre as energias das estruturas curvas e nanotubos, em comparação com a energia dos planos cristalinos sem curvatura, sendo esta adotada como referencial.

Na Figura 6.7, é apresentado um exemplo do cálculo da energia de enrolamento para o modelo $\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_1$ do plano cristalino (1 1 1), até se atingir a geometria de um nanotubo.

Figura 6.7 – Representação esquemática do cálculo da energia de enrolamento para o modelo $\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_1$ do plano cristalino (1 1 1) até atingir a geometria de um nanotubo



Considerando-se a geometria dos planos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) como sendo um circunferência de raio infinito ($r = \infty$), o raio das estruturas curvas e dos nanotubos foram calculados utilizando a equação (6.2).

$$r = \frac{360.P}{2\pi\alpha} \quad (6.2)$$

Na equação (6.2) r é o raio, P é o perímetro, e α é o ângulo utilizado (90°, 180, 240° e 360°). A partir do raio de cada estrutura, calculou-se a curvatura de cada geometria utilizando-se a equação (6.3), em que C representa a curvatura da geometria analisada, e r o raio.

$$C = \frac{1}{r} \quad (6.3)$$

O raio e a curvatura calculados para alguns modelos utilizados no estudo da energia de enrolamento dos planos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) até se atingir a geometria de um nanotubo, são mostrados na Figura (6.8).

Figura 6. 8 – Raios e curvaturas calculados para alguns modelos de planos cristalinos sem curvatura, planos curvos e nanotubos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1)

	(1 0 0)			(1 1 0)			(1 1 1)		
	Modelos	r (Å)	C (Å)	Modelos	r (Å)	C (Å)	Modelos	r (Å)	C (Å)
Plano cristalino	$\{[(\text{GaAs})_2]_6\}_2$	∞	0,00	$\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_1$	∞	0,00	$\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_1$	∞	0,00
	$\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_2$	∞	0,00	$\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_1$	∞	0,00	$\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_1$	∞	0,00
	$\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_2$	∞	0,00	$\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_1$	∞	0,00	$\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_1$	∞	0,00
Estrutura curva 90°	$\{[(\text{GaAs})_2]_6\}_2$	20,32	0,05	$\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_1$	8,95	0,11	$\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_1$	19,09	0,05
	$\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_2$	35,10	0,03	$\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_1$	24,19	0,04	$\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_1$	49,63	0,02
	$\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_2$	71,08	0,02	$\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_1$	49,62	0,02	$\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_1$	100,50	0,01
Estrutura curva 180°	$\{[(\text{GaAs})_2]_6\}_2$	10,36	0,10	$\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_1$	4,47	0,22	$\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_1$	9,54	0,10
	$\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_2$	17,55	0,06	$\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_1$	12,06	0,08	$\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_1$	24,80	0,04
	$\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_2$	35,54	0,03	$\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_1$	24,81	0,04	$\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_1$	50,25	0,02
Estrutura curva 240°	$\{[(\text{GaAs})_2]_6\}_2$	7,77	0,13	$\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_1$	3,35	0,30	$\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_1$	7,16	0,14
	$\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_2$	13,16	0,08	$\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_1$	9,07	0,11	$\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_1$	18,60	0,05
	$\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_2$	26,66	0,04	$\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_1$	18,60	0,05	$\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_1$	37,68	0,03
Nanotubo	$\{[(\text{GaAs})_2]_6\}_2$	5,18	0,19	$\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_1$	2,24	0,45	$\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_1$	4,77	0,21
	$\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_2$	8,77	0,11	$\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_1$	6,05	0,16	$\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_1$	12,40	0,08
	$\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_2$	17,77	0,06	$\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_1$	12,40	0,081	$\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_1$	25,12	0,04

Dentre os modelos escolhidos para se calcular a energia de enrolamento dos planos cristalinos até se atingir a geometria de um nanotubo, observa-se na Figura 6.8, que o raio das geometrias obtidas aumenta a em função do aumento da quantidade de unidades básicas por nível, e conseqüentemente diminui-se a curvatura dos modelos, assim como observado teoricamente por Chen; Ding; Wu (2013), isto ocorre tanto para as estruturas curvas como nanotubos.

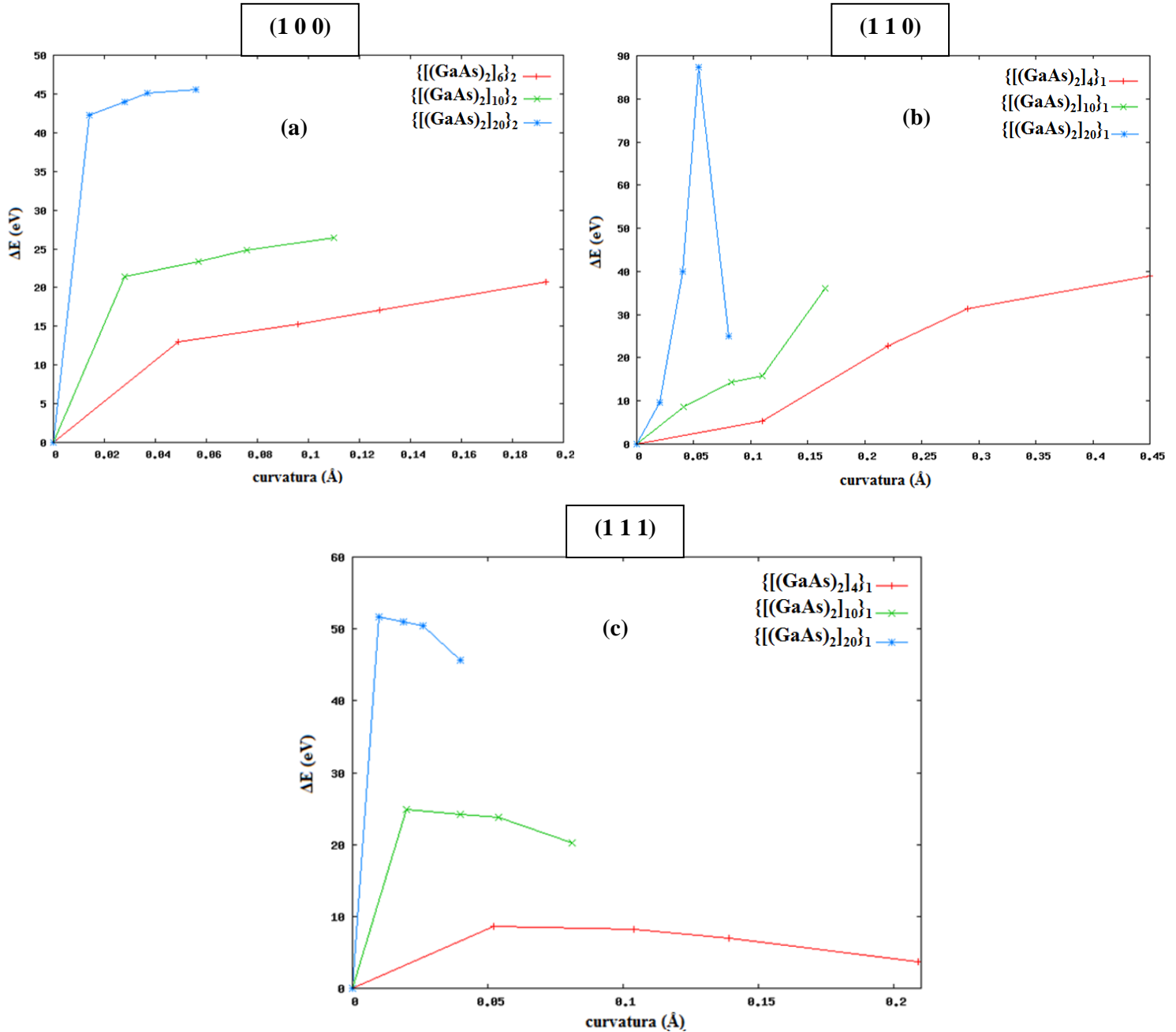
Comparando-se os tipos de geometrias que foram obtidas, tem-se que as geometrias no formato de nanotubos apresentam os menores valores de raio e conseqüentemente as maiores curvaturas em relação às estruturas curvas e aos planos cristalinos.

Para os nanotubos obtidos a partir do plano (1 0 0) a curvatura (C) dos modelos analisados possui valores entre 0,19 e 0,06 Å, já para o plano (1 1 0) esta curvatura está entre 0,45 e 0,081 Å e para o plano (1 1 1) a curvatura está entre 0,21 e 0,04 Å.

Na Figura 6.9 são apresentados os gráficos de variação de energia (ΔE), calculada em função da curvatura das geometrias, onde as Figuras (a), (b) e (c) correspondem as estruturas do tipo (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1).

Considerando-se as geometrias não otimizadas tem-se que os planos cristalinos do tipo (1 0 0) tendem a apresentar uma maior estabilidade em relação as suas respectivas estruturas curvas e nanotubos. Esta tendência é observada através do comportamento ascendente descrito pelas curvas no gráfico do tipo (1 0 0), até se atingir a geometria de um nanotubo, sendo estas estruturas as que apresentam as maiores variações de energia e conseqüentemente a menor estabilidade neste grupo.

Figura 6.9 – Variação de energia em função da curvatura das geometrias não otimizadas de planos cristalinos, estruturas curvas e nanotubos, (a) (1 0 0), (b) (1 1 0) e (c) (1 1 1), variando-se a quantidade de unidades básicas por nível (n)



Dentre as geometrias analisadas têm-se que as estruturas mais instáveis, tais como, $\{[(\text{GaAs})_2]_6\}_2$ do plano (1 0 0) e $\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_1$ dos planos (1 1 0) e (1 1 1), são as que apresentam a menor variação de energia para se iniciar a curvatura e a mudança de geometria. Esta redução na variação de energia destas estruturas

está diretamente associada à menor estabilidade em relação aos outros modelos, favorecendo a mudança de geometria procurando-se assim uma conformação mais estável.

Na Figura 6.9 (b), pode se observar que a variação de energia entre as estruturas curvas e nanotubos comparados aos planos cristalinos aumenta em função do aumento da curvatura dos modelos do tipo (1 1 0), assim como observado para as estruturas do tipo (1 0 0).

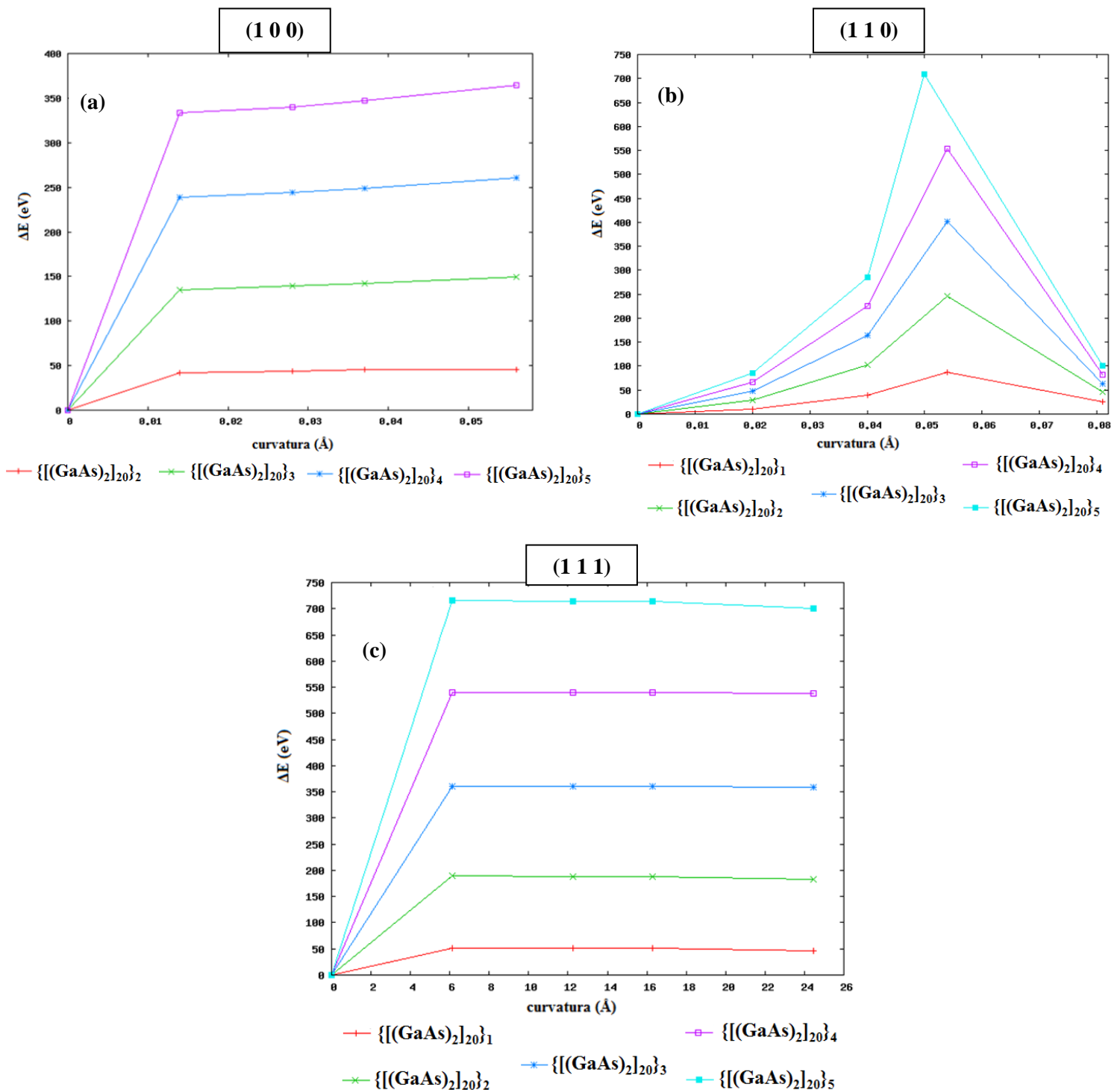
Dentre os modelos analisados para o plano (1 1 0), tem-se que o modelo $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_1$ apresenta um comportamento diferenciado quando comparado aos modelos $\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_1$ e $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_1$, pois ocorre uma redução na variação de energia calculada entre o nanotubo e o plano cristalino sem curvatura, indicando que para este modelo a geometria de nanotubo apresenta uma maior estabilidade em comparação com as estruturas curvas.

Apesar de ocorrer uma redução na variação de energia entre a geometria de nanotubo e plano cristalino (1 1 0) para o modelo $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_1$, a geometria do plano cristalino sem curvatura ainda apresenta uma maior estabilidade comparada a geometria de nanotubo não otimizada.

Para o plano cristalino (1 1 1) representado na Figura 6.9 (c), a formação dos nanotubos a partir da curvatura dos planos cristalinos apresenta um comportamento diferenciado em relação aos planos cristalino (1 0 0) e (1 1 0), devido ao fato de as geometrias dos nanotubos apresentarem uma maior estabilidade quando comparadas as estruturas curvas. Apesar dos nanotubos obtidos através da curvatura dos modelos do plano (1 1 1) apresentarem uma maior estabilidade em relação as suas estruturas curvas, mostrado através da redução na variação de energia, os planos cristalinos sem curvatura ainda permanecem como sendo as estruturas mais estáveis comparando-se as geometrias não otimizados.

Na Figura 6.10 (a), (b) e (c), são mostrados os gráficos das variações de energia calculadas em função da quantidade de níveis, mantendo-se fixo a quantidade de unidades básicas por nível ($n=20$).

Figura 6.10 – Variação de energia em função da quantidade de níveis (n) correspondente aos planos cristalinos, planos curvos e nanotubos do tipo (1 0 0) (a), (1 1 0) (b) e (1 1 1) (c)



Como pode ser observado na Figura 6.10 (a), (b) e (c), conforme se aumenta a quantidade de níveis das estruturas analisadas, aumenta-se a energia necessária para se iniciar a curvatura, isto pode ser observado através do aumento na variação de energia. Desta forma tem-se que os modelos que apresentam cinco níveis ($m=5$) conseqüentemente apresentam as maiores variações de energia, sendo que esta mesma tendência se repete para os modelos dos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1).

Considerando-se o crescimento dos planos cristalinos em função da quantidade de níveis (m), tem-se que entre as estruturas curvas e nanotubos obtidos a partir da curvatura dos planos (1 0 0) e (1 1 1), as geometrias de nanotubos apresentam uma estabilidade muito próxima das estruturas curvas, isto pode ser observado através da linearidade das curvas descritas para os modelos $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_1$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_2$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_3$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_4$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_5$ representados nos gráficos mostrados na Figura 6.12 (a) e (c). No entanto, os planos cristalinos sem curvatura permanecem como sendo a geometria de maior estabilidade em comparação com as estruturas curvas e nanotubos (1 0 0) e (1 1 1) não otimizados, assim como no cálculo da variação de energia em função da quantidade de unidades básicas por nível.

Na Figura 6.10 (b) pode-se observar que ao se aumentar a curvatura dos modelos ocorre o aumento da variação de energia, devido a maior energia das estruturas curvas em relação aos planos cristalinos. No entanto ao se atingir a geometria de um nanotubo ocorre uma redução na variação de energia, o que indica que as geometrias de nanotubos apresenta uma maior estabilidade em comparação com as estruturas curvas, porém para que ocorra a sua formação é necessário o fornecimento de uma energia externa, pois estas geometrias ainda apresentam energia mais elevada em relação aos planos cristalinos sem curvatura.

Analisando-se os gráficos mostrados na Figura 6.10 (a), (b) e (c) pode se observar que os modelos de planos cristalinos que apresentam a menor quantidade de níveis, ou seja, $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_2$ para o plano (1 0 0) e $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_1$ para os planos (1 1 0) e (1 1 1) apresentam as menores variações de energia para se iniciar a curvatura. Isto ocorre devido a menor estabilidade destes modelos o que faz com que necessitem de uma menor energia para que se ocorra à curvatura.

Dentre os tipos de geometrias não otimizadas que foram analisadas, observou-se que os planos cristalinos tendem a permanecer como sendo as estruturas mais estáveis em comparação com as estruturas curvas e nanotubos dos tipos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1). Este comportamento é atribuído a análise das geometrias não otimizadas, mantendo-se fixo as informações iniciais da célula unitária, tais como, distância de ligação, ângulo de ligação e ângulo de torção.

6.2 – Otimização dos nanotubos utilizando coordenadas cartesianas

A otimização das geometrias de nanotubos de GaAs obtidos a partir da curvatura dos planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) foi feita utilizando-se o método semi-empírico PM7 (*Parametric Method 7*) disponível no pacote MOPAC 2012 (STEWART, 2012). Adotou-se o processo de otimização utilizando o sistema de coordenadas cartesianas, devido às coordenadas dos átomos apresentarem este mesmo formato tanto nos dados de saída (*outputs*) dos planos cristalinos como nos nanotubos.

Na Figura 6.11 (a), é apresentado um arquivo de saída (*output*), que foi obtido após a simulação de curvatura do plano (1 1 0) até a geometria de um nanotubo, sendo este formado por quatro unidades básicas por nível ($n=4$) e um

dois níveis ($m=2$), totalizando 32 átomos.

Figura 6.11 – (a) *Output* utilizado para otimização do nanotubo $\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_2 (1\ 1\ 0)$ utilizando o método PM7, (b) visualização da geometria do nanotubo $\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_2 (1\ 1\ 0)$

(a)

N°	Átomo	x	y	z
1	Ga	2.5197	1 .00001	1 .00011
2	Ga	-.0332	1 2.51941	1 .00011
3	Ga	-2.5186	1 -.06769	1 .00011
4	Ga	.1010	1 -2.51739	1 .00011
5	Ga	2.5197	1 .00001	1 5.65311
6	Ga	-.0332	1 2.51941	1 5.65311
7	Ga	-2.5186	1 -.06769	1 5.65311
8	Ga	.1010	1 -2.51739	1 5.65311
9	As	1.7698	1 1.79351	1 1.41331
10	As	-1.8169	1 1.74511	1 1.41331
11	As	-1.7209	1 -1.84029	1 1.41331
12	As	1.8630	1 -1.69569	1 1.41331
13	As	1.7698	1 1.79351	1 7.06631
14	As	-1.8169	1 1.74511	1 7.06631
15	As	-1.7209	1 -1.84029	1 7.06631
16	As	1.8630	1 -1.69569	1 7.06631
17	Ga	2.1423	1 2.01301	1 2.82661
18	Ga	-2.0412	1 2.11471	1 2.82661
19	Ga	-2.0874	1 -2.06999	1 2.82661
20	Ga	2.0974	1 -2.05879	1 2.82661
21	Ga	2.1423	1 2.01301	1 8.47961
22	Ga	-2.0412	1 2.11471	1 8.47961
23	Ga	-2.0874	1 -2.06999	1 8.47961
24	Ga	2.0974	1 -2.05879	1 8.47961
25	As	2.9372	1 -.11049	1 4.23981
26	As	.0717	1 2.93871	1 4.23981
27	As	-2.9393	1 .03171	1 4.23981
28	As	.0070	1 2.93929	1 4.23981
29	As	2.9372	1 -.11049	1 9.89281
30	As	.0717	1 2.93871	1 9.89281
31	As	-2.9393	1 .03171	1 9.89281
32	As	.0070	1 2.93929	1 9.89281

(b)

Assim como mostrado na Figura 6.11 (a), os arquivos de saída que foram obtidos são formados por oito colunas, onde a primeira coluna corresponde ao número de ordem dos átomos, sendo que este também é interpretado como sendo sua sequência no modelo simulado em relação aos eixos coordenados xyz, Figura 6.11 (b).

A segunda coluna contém o símbolo atômico de cada átomo que está presente no modelo simulado, e a terceira, quinta e sétima colunas correspondem às coordenadas cartesianas xyz. Onde a terceira coluna

corresponde à coordenada x, a quinta coluna a coordenada y e a sétima coluna a coordenada z, descrevendo assim a posição de cada átomo no plano ou no espaço.

A quarta, sexta e oitava colunas correspondem às coordenadas de otimização, onde o processo de otimização através do software MOPAC 2012 (STEWART, 2012), utiliza para identificação da operação de otimização os numerais zero (0) e um (1). O numeral zero (0) indica que devem ser calculadas as propriedades da geometria mantendo-se fixo a sua estrutura, ou seja, não ocorre otimização. Já o numeral um (1), indica que a estrutura deve ser otimizada utilizando o método escolhido, que neste caso foi o método PM7, através da alteração das coordenadas x, y e z, que refletiram diretamente nas distâncias de ligação, ângulos de ligação e ângulos de torção, podendo mudar a conformação e o arranjo dos átomos no espaço em busca de uma geometria mais estável.

O processo de otimização empregado consiste na procura de um estado de menor energia, que é obtido através das mudanças na conformação, posição e arranjo dos átomos, em busca de uma geometria que apresente uma maior estabilidade. Sendo estas geometrias utilizadas para o estudo, desenvolvimento e correlação entre as propriedades e características observadas teoricamente com as observações experimentais.

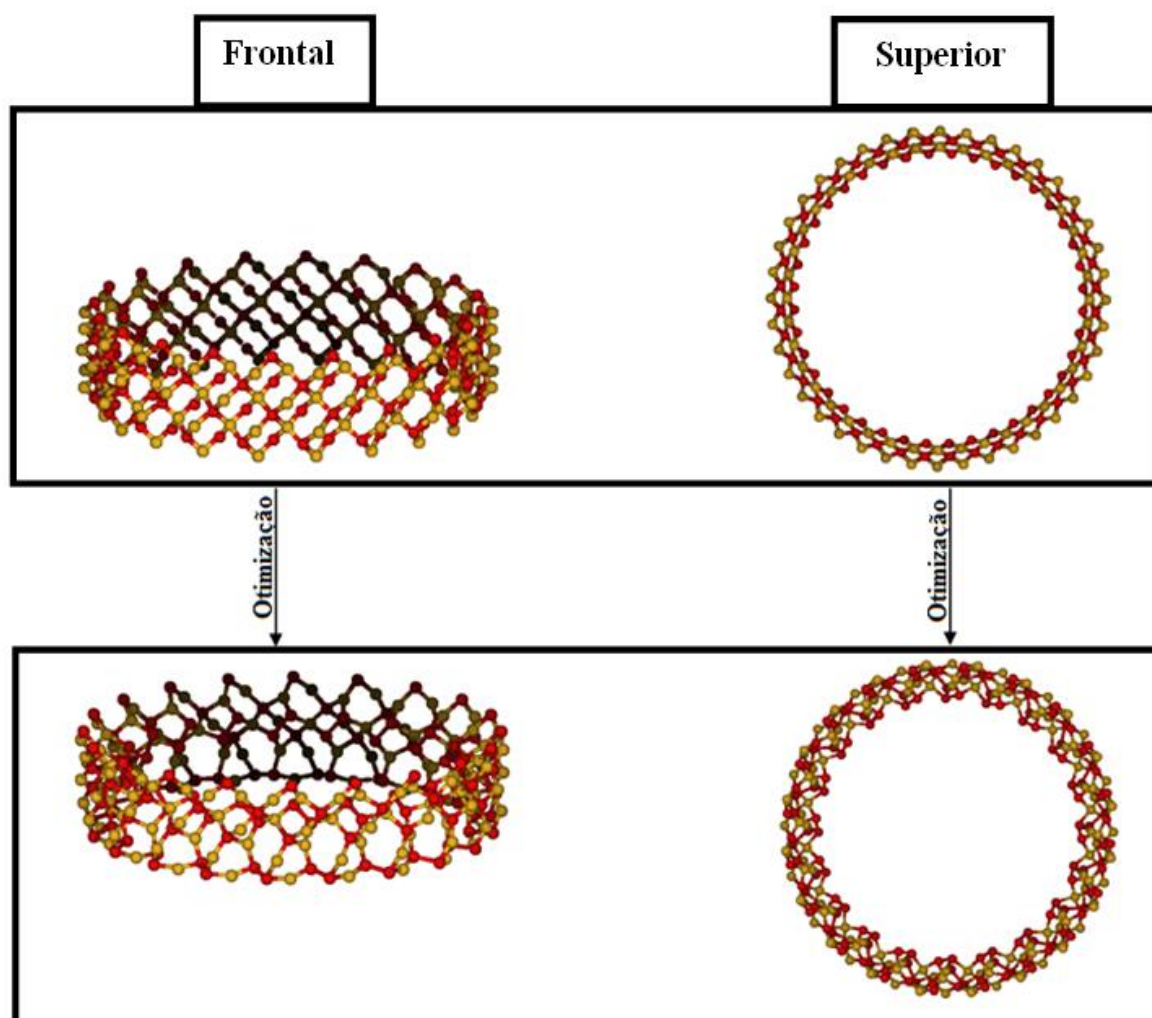
Após o processo de otimização utilizando o método semi-empírico PM7, dos nanotubos de GaAs que foram gerados a partir dos planos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), observou-se que em alguns casos as geometrias obtidas perderam a simetria ou a conformação de nanotubos, gerando novas geometrias em busca de um estado de menor energia.

A perda de simetria para alguns modelos de nanotubos ocorreu devido ao processo de otimização adotada, pois o processo de otimização utilizando coordenadas cartesianas otimiza simultaneamente todas as distâncias de ligação, ângulos de ligação e ângulos de torção em busca de uma minimização da

energia total, em busca de uma estabilização da geometria que é submetida ao processo de otimização, podendo mudar completamente a geometria e o arranjo dos átomos.

Na Figura 6.12 é apresentado uma representação da vista frontal e superior do modelo de nanotubo $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_4(1\ 0\ 0)$ antes e após o processo de otimização.

Figura 6.12 – Vista frontal e superior do modelo de nanotubo $\{[(\text{GaAs})_2]_{20}\}_4$ simulado do plano (1 0 0) antes e após o processo de otimização com o método PM7



Após o processo de otimização desta geometria ocorreu uma modificação na estrutura otimizada em comparação com a inicial, podendo-se observar

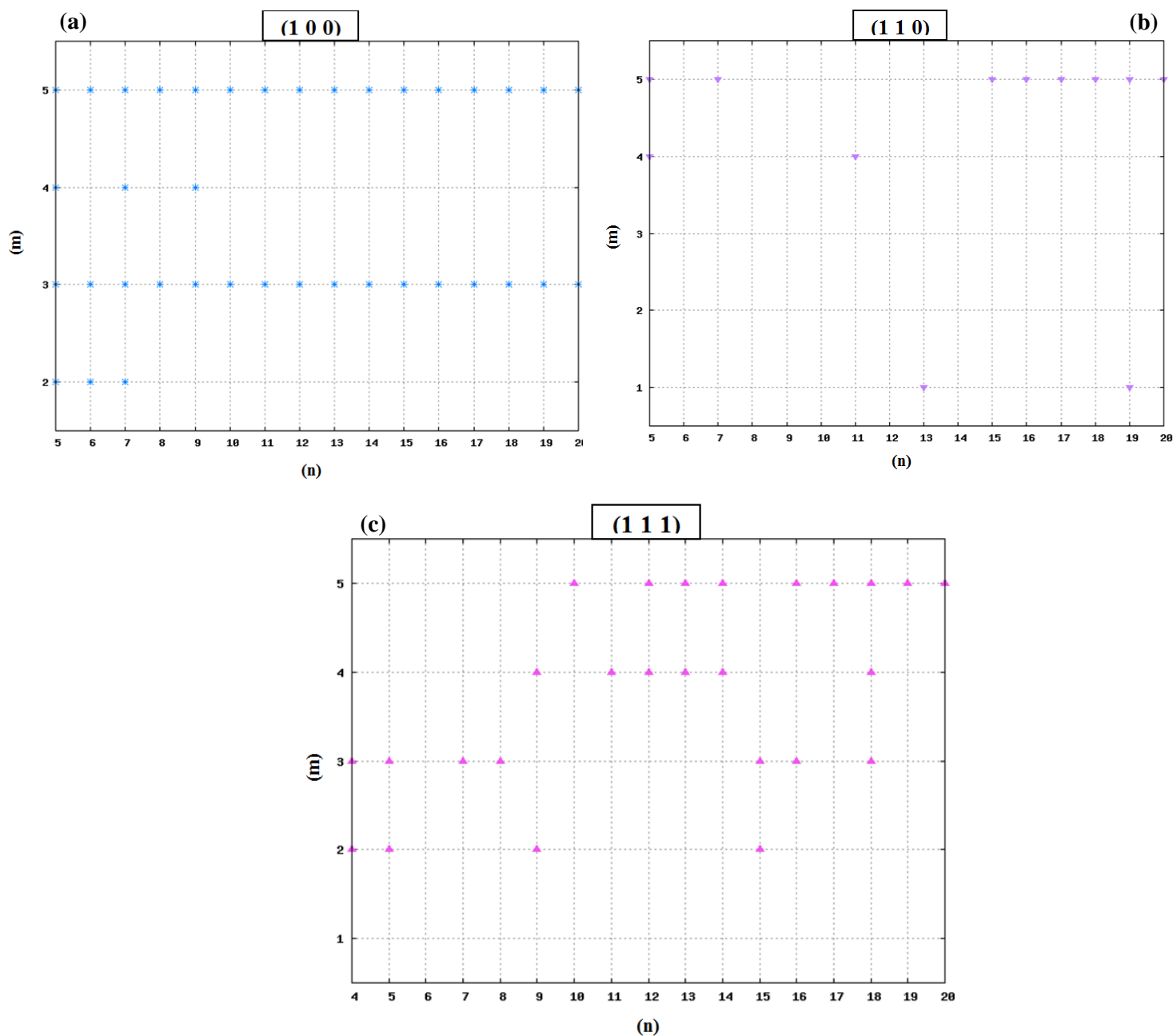
através da visualização frontal e superior que ocorre uma distorção nos hexágonos que formam a estrutura, e conseqüentemente o arranjo interno dos átomos na estrutura é modificado, porém a conformação da estrutura no formato de nanotubo é preservada.

Todas as geometrias de nanotubos obtidas a partir dos planos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) foram submetidas ao processo de otimização através do método semi-empírico PM7 utilizando coordenadas cartesianas. No total foram otimizadas 234 geometrias de nanotubos, que foram geradas utilizando $4 \leq n \leq 20$ e $1 \leq m \leq 5$.

Na Figura 6.13 (a), (b) e (c) são mostrados os gráficos de otimização que foram obtidos para as geometrias de nanotubos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), que foram construídos em função da quantidade de unidades básicas por nível (n) e da quantidade de níveis (m), adotando-se como referencial os símbolos (*, ♡ e ♣) para se destacar modelos que perderam a geometria de nanotubo após o processo de otimização, ou que não convergiram e não puderam ser calculadas através do método PM7.

A Figura 6.13 (a), mostra os resultados dos nanotubos do tipo (1 0 0), após o processo de otimização conforme se aumenta a quantidade de unidades básicas por nível (n), nos modelos que possuem dois e quatro níveis (m=2, m=4) maior é a quantidade de modelos que preservam a geometria de nanotubo como sendo a mais estável, enquanto nos modelos que apresentam três e cinco níveis (m=3, m=5) ao se variar a quantidade de unidades básicas por nível, os modelos otimizados adotam uma nova conformação a qual é diferente da conformação inicial, podendo ser clusteres ou tubos não estequiométricos, dependendo do número de unidades básicas por nível (n).

Figura 6.13 – Gráficos de otimização dos nanotubos obtidos a partir dos planos (1 0 0) (a), (1 1 0) (b) e (1 1 1) (c)



Dentre os 64 modelos de nanotubos obtidos a partir do plano (1 0 0) tem-se que 40,60% permaneceram com a geometria de nanotubo após o processo de otimização, e 59,40% adotaram uma nova conformação. Desta forma tem-se que

para os nanotubos obtidos a partir do plano (1 0 0) os modelos que adotam a conformação de nanotubos como sendo mais estáveis são aqueles em que a quantidade de níveis é um múltiplo de dois, e possuem um diâmetro superior a 10,50 Å, ou seja, possuem acima de oito unidades básicas por nível. Enquanto os modelos de nanotubos em que a quantidade de níveis não é um múltiplo de 2 ($m=3$ e $m=5$), a estrutura de nanotubo não é a de menor energia, e desta forma após a otimização os modelos que apresentam uma quantidade inferior a oito ($n \leq 8$) unidades básicas adotam a conformação de clusters, enquanto os modelos que apresentam uma quantidade de unidades básicas superior a oito ($n \geq 8$) unidades básicas adotam a estrutura de tubos não estequiométricos.

Na Figura 6.13 (b) são destacados os modelos (1 1 0) que perderam a conformação de nanotubos e os modelos que não foram possíveis de ser otimizados utilizando o método semi-empírico PM7, devido a não convergência das estruturas. No entanto pode se observar em comparação com a Figura 6.13 (a), que a quantidade de modelos do plano (1 1 0) que adotam a conformação de nanotubos como sendo a mais estável é superior em relação ao plano (1 0 0),

Para os 85 modelos obtidos a partir do plano (1 1 0), 85,88 % destas geometrias permaneceram com sua forma inicial, e apenas 14,12 % adotaram uma nova conformação, ou não puderam ser calculadas. Sendo que as estruturas que dão origem ao grupo em que houve mudança na geometria ou conformação (14,12 %) são formadas por nanotubos em que ocorre o fechamento das extremidades, ou estruturas cilíndricas não estequiométricas. Onde o fechamento da extremidade formada por átomos de As em alguns dos modelos de nanotubos de GaAs do tipo (1 1 0), após o processo de otimização pode ser atribuído a maior eletronegatividade dos átomos de As, ao diâmetro dos modelos e a quantidade de valências livres na extremidade, desta forma o fechamento ocorre na tentativa de se aumentar a estabilidade destas regiões e conseqüentemente aumentar a estabilidade da geometria.

Assim como foi observado para os nanotubos (1 1 0), os nanotubos do tipo (1 1 1) tendem a permanecer como sendo a geometria mais estável após o processo de otimização. Para os 85 modelos do tipo (1 1 1) 74 % mantiveram a geometria de nanotubo, enquanto 26 % adotaram uma nova estrutura, ou não puderam ser calculados. Onde os modelos de nanotubos que possuem um e dois níveis ($m=1$ e $m=2$) apresentam uma menor taxa de modelos que buscam uma nova geometria após a otimização.

Dentre as geometrias do tipo (1 1 1), tem-se que os modelos que apresentam uma quantidade inferior a dez unidades básicas por nível ($n \leq 10$), e não adotam conformação de nanotubo como sendo a conformação mais estável, tendem a formar novas geometrias em busca da conformação do plano cristalino. Enquanto os modelos que apresentam acima de dez unidades básicas na horizontal tendem a formar uma nova geometria conhecida como toróide.

Comparando-se os três tipos de nanotubos analisados e os 234 modelos que foram submetidos ao processo de otimização, tem-se que os nanotubos do tipo (1 1 0) possuem uma maior taxa de modelos que adotaram a geometria de nanotubo como sendo a mais estável (85,86 %), seguido pelos modelos do tipo (1 1 1) (74 %), e por últimos os modelos (1 0 0) (40,60 %).

A formação de novas geometrias após o processo de otimização está diretamente relacionada a alguns fatores, tais como, o número de unidades básicas por nível, a quantidade de níveis, a conformação adotada pelas unidades básicas e a forma de crescimento dos planos cristalinos, estes fatores interferem diretamente na estabilidade das geometrias simuladas.

6.3 – Variação de energia nanotubos otimizados

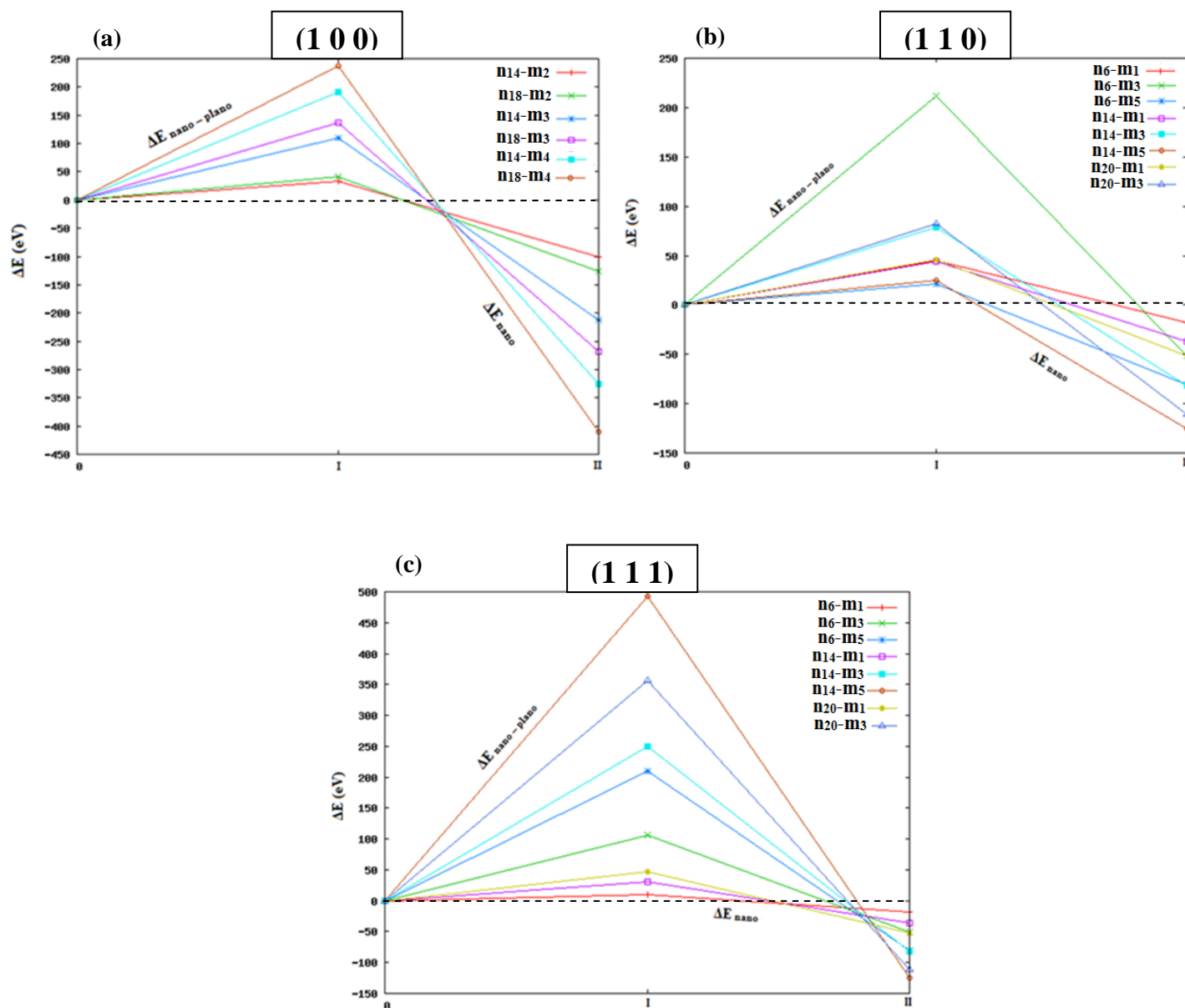
A partir dos gráficos de otimização mostrados na Figura 6.13, foram selecionados para se calcular a energia total, somente os modelos que adotam a geometria de nanotubo como forma mais estável após o processo de otimização, descartando-se as geometrias de nanotubos com extremidades fechadas, não estequiométricos e cluster.

Através das energias totais calculadas para as geometrias otimizadas de nanotubos, utilizando-se o método semi-empírico PM7 disponível no MOPAC 2012 (STEWART, 2012), calculou-se inicialmente a variação de energia entre os nanotubos otimizados e os planos cristalinos não otimizados, e em seguida a variação de energia entre os nanotubos otimizados os nanotubos não otimizados, de modo a se observar a estabilidade destas geometrias em relação aos planos cristalinos e os nanotubos não otimizados.

O cálculo da variação de energia entre os nanotubos não otimizados e os seus respectivos planos cristalinos ($\Delta E_{\text{nano-plano}}$), foi feito através da diferença entre a energia do nanotubo não otimizado e o plano cristalino, de acordo com a equação (5.30). Desta mesma forma o cálculo da variação de energia entre os nanotubos otimizados e os nanotubos não otimizados (ΔE_{nano}), foi realizado através da diferença entre a energia do nanotubo otimizado e a energia dos nanotubos não otimizados, utilizando-se a equação (5.31).

Na Figura 6.14 são apresentados os gráficos gerados através das variações de energia, que foram calculadas para os modelos de nanotubos otimizados do tipo (1 0 0) (a), (1 1 0) (b) e (1 1 1) (c).

Figura 6.14 – Gráficos de variação de energia calculada entre os modelos de nanotubos otimizados, planos cristalinos e nanotubos não otimizados



Os gráficos de variação de energia mostrados na Figura 6.14, foram construídos tendo-se como referencial a energia dos modelos planos e nanotubos não otimizados, em comparação com as energias dos nanotubos otimizados. Os pontos (I) e (II) mostrados no eixo x dos gráficos, correspondem aos tipos de variações de energia que foram calculadas entre as energias das geometrias de nanotubos e planos cristalinos. O ponto (I) está associado ao cálculo da variação de energia utilizando as geometrias não otimizadas e o ponto (II) está associado

à variação de energia entre os nanotubos otimizados e os planos cristalinos não otimizados.

Para os gráficos de variação de energia mostrados na Figura 6.14, pode se observar que entre os modelos não otimizados, representados no ponto (I), ocorre um aumento na variação de energia, que é ocasionado devido aos nanotubos não otimizados apresentarem uma maior energia em relação aos planos cristalinos, resultando em um acréscimo na variação de energia ($\Delta E_{\text{nano-plano}}$). Como a energia total está associada à estabilidade das geometrias pode-se dizer que para os modelos de planos cristalinos e nanotubos não otimizados, os planos cristalino apresentam uma maior estabilidade em termos de energia total.

Diferente do comportamento observado para os modelos não otimizados (1 0 0) e (1 1 1), conforme se aumenta a quantidade de unidades básicas por nível e a quantidade de níveis, ocorre uma redução na energia dos modelos de nanotubos obtidos a partir do plano cristalino (1 1 0). Esta redução na energia total das geometrias de nanotubos faz com que ocorra uma redução na variação de energia, entre os modelos de nanotubos que apresentam maiores valores de (n) e (m), implicando diretamente em uma aproximação entre a estabilidade dos planos cristalinos e dos nanotubos (1 1 0) não otimizados. No entanto os planos cristalinos ainda se mantêm como sendo a geometria mais estável para os modelos não otimizados. Isto pode ser observado através dos valores positivos da variação de energia.

Comparando-se a variação de energia entre os nanotubos otimizados e os nanotubos não otimizados, representada no ponto (II) como sendo (ΔE_{nano}), pode se observar através dos valores negativos de variação de energia que os nanotubos otimizados apresentam uma menor energia em relação aos nanotubos não otimizados e aos planos cristalinos.

Através das variações de energia calculadas para os modelos de nanotubos otimizados tem-se que a estabilidade destas geometrias, aumenta em função da

quantidade de unidades básicas por nível (n) e da quantidade de níveis (m). Desta forma tem-se que os modelos que apresentam maior quantidade de unidades básicas por nível e maior quantidade de níveis apresentam a maior estabilidade.

A maior estabilidade dos modelos de nanotubos otimizados, em relação às geometrias não otimizadas, está diretamente associada à variação dos ângulos de ligação, distâncias de ligação e ângulos de torção promovida pelo processo de otimização. Desta forma os modelos de nanotubos otimizados tornam-se mais estáveis comparados aos planos cristalinos e aos nanotubos devido ao rearranjo dos átomos na estrutura. Esta modificação causada pelo processo de otimização é devido as diferentes formas de interação e distribuição de carga entre os átomos nesta nova geometria.

Na Tabela 6.6 são apresentadas as energias dos isômeros (1 0 0), (1 1 0), (1 1 1) que foram obtidos através os valores de n e m adotados ($4 \leq n \leq 20$ e $1 \leq m \leq 5$), e preservaram a geometria após o processo de otimização.

Tabela 6. 6 – Energias calculadas utilizando o método semi-empírico PM7 para os modelos de nanotubos isômeros (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1)

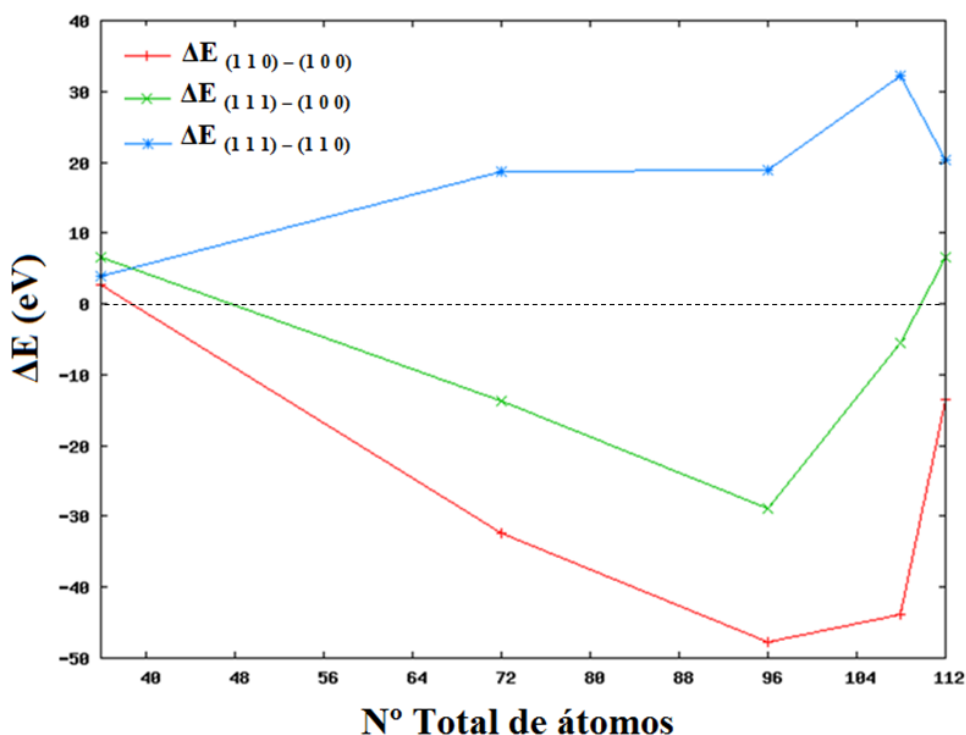
Nº de átomos	(1 0 0)			(1 1 0)			(1 1 1)		
	n	m	Energia (eV)	n	m	Energia (eV)	n	m	Energia (eV)
36	6	2	- 3381,58	9	1	- 3378, 87	9	1	- 3374, 92
72	12	2	- 6753, 46	6	3	- 6785,76	6	3	- 6767,17
96	16	2	- 9004, 17	6	4	- 9052,00	6	4	- 9033,13
108	18	2	- 10129,51	9	3	- 10173,32	9	3	- 10135,06
112	8	4	- 10521,50	14	2	- 10535,09	14	2	- 10514,69

Dentre os valores de n e m escolhidos para simulação dos nanotubos após o processo de otimização foram obtidos quinze modelos de nanotubos isômeros, dos quais cinco são nanotubos (1 0 0), cinco (1 1 0) e cinco (1 1 1), levando-se em consideração o número total de átomos.

Através das energias mostradas na Tabela 6.6, observa-se que a estabilidade dos nanotubos isômeros, aumenta conforme o aumento da quantidade de átomos, através da quantidade de unidades básicas por nível ou da quantidade de níveis, esta mesma tendência se repete entre os nanotubos do tipo (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1). Desta forma pode se destacar os modelos $\{[(\text{GaAs})_2]_8\}_4(1\ 0\ 0)$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{14}\}_2(1\ 1\ 0)$ e $\{[(\text{GaAs})_2]_{14}\}_2(1\ 1\ 1)$ como sendo os nanotubos isômeros que apresenta a maior estabilidade, sendo que estes modelos correspondem aos planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1).

Na Figura 6.15, é apresentado o gráfico da variação de energia, que foi obtido através da diferença entre as energias mostradas na Tabela 6.6, utilizando as equações mostradas no sistema (5.33).

Figura 6. 15 – variação de energia calculada entre os modelos otimizados de nanotubos isômeros (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1)



Através do gráfico mostrado na Figura 6.15, pode se observar que os modelos de nanotubos (1 1 0) e (1 1 1) que apresentam abaixo de 96 átomos tendem a ser mais estáveis em relação aos nanotubos (1 0 0) que apresentam a mesma quantidade de átomos, isto pode ser observado através da redução na variação de energia, a medida em que se aumenta a quantidade de átomos.

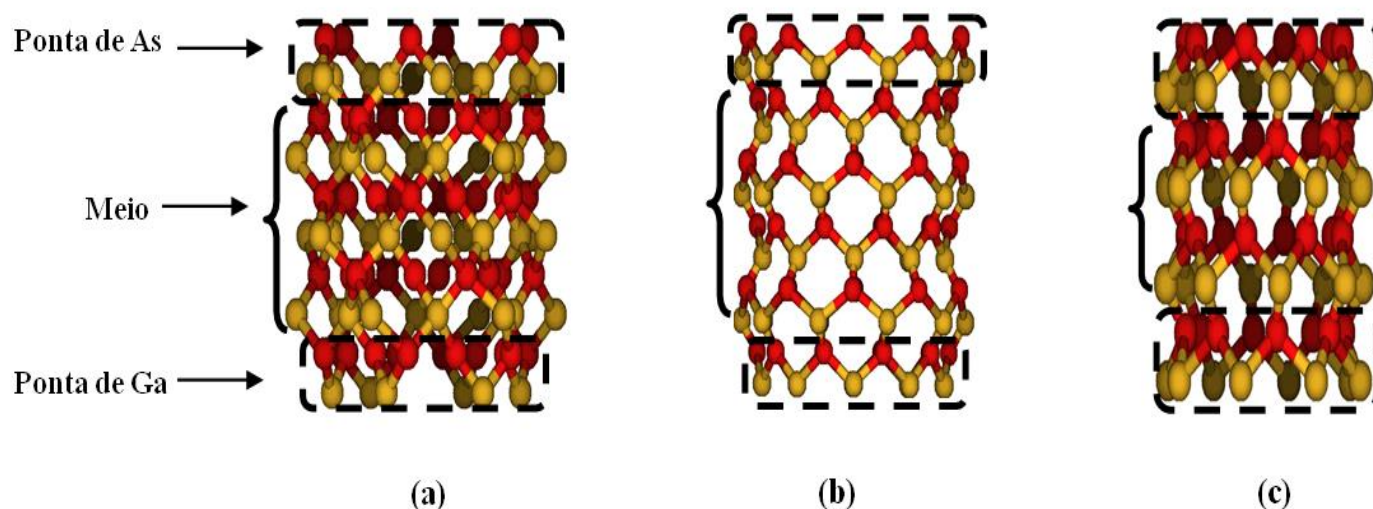
Quando se é feito a análise da variação de energia entre os modelos de nanotubos (1 1 1) e (1 1 0) pode se observar os modelos de nanotubos obtidos a partir do plano (1 1 0) apresentam uma maior estabilidade em relação aos nanotubos (1 1 1). Desta forma os modelos isômeros de nanotubos que foram obtidos após o processo de otimização, podem ser ordenados em ordem decrescente de estabilidade como sendo: nanotubos (1 1 0) > nanotubos (1 1 1) > nanotubos (1 0 0).

6.4 – Diâmetros médios

Dentre os modelos de nanotubos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) que preservaram a geometria após o processo de otimização foram selecionados alguns modelos para se calcular o diâmetro médio, e avaliar o seu comportamento em função da quantidade de unidades básicas por nível (n) e da quantidade de níveis (m).

Como pode se observar na Figura 6.16 (a), (b) e (c) os modelos de nanotubos de GaAs que foram simulados a partir dos planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) possuem uma extremidade formada por átomos de Ga, e uma extremidade formada por átomos de As, onde os átomos de Ga são representados em amarelo e os átomos de As em vermelho.

Figura 6. 16 – Representação da ponta de Ga, ponta de As e meio dos nanotubos otimizados de GaAs (a) (1 0 0), (b) (1 1 0) e (c) (1 1 1)



Utilizando-se essa informação tem-se que os nanotubos obtidos podem ser divididos em três regiões, as quais foram definidas neste trabalho como sendo: ponta de Ga, meio, e ponta de As. Desta forma o diâmetro médio dos nanotubos de GaAs foi calculado em função dessas três regiões definidas.

Para o cálculo do diâmetro médio da região analisada utilizou-se o número de ordem dos átomos, e dois vetores (\vec{u}) e (\vec{v}), onde o vetor (\vec{u}) representa o diâmetro dos átomos de Ga e o vetor (\vec{v}) representa o diâmetro dos átomos de As.

O diâmetro médio de cada região destacada na Figura 6. 16, foi determinado através do somatório do comprimento dos vetores (\vec{u}) e (\vec{v}) dividido pelo número de pares de Ga e As presentes na região analisada, de acordo com a equação (5.36).

A partir da associação entre as equações (5.34), (5.35) e (5.36), e o número de ordem dos átomos de Ga e As, localizados na região analisada, desenvolveu-se um *shell* para auxiliar na coleta dos diâmetros médios, sendo este aplicado a todos os modelos de nanotubos analisados.

A existência das três regiões definidas para se calcular os diâmetros médios nos nanotubos de GaAs estão diretamente relacionadas a quantidade de níveis (m), que foi escolhida para construção dos planos cristalinos. Desta forma tem se que alguns modelos apresentam somente as regiões nomeadas como sendo ponta de Ga e ponta de As.

Utilizando-se os nanotubos otimizados do tipo $(1\ 0\ 0)$, tem-se que os modelos formados por dois níveis ($m=2$), apresentam somente os diâmetros médios relacionados as pontas de Ga e pontas de As, enquanto os modelos que possuem ($m \geq 3$) apresentam os diâmetros médios para as três regiões mostradas na Figura 5.16. Para os nanotubos $(1\ 1\ 0)$, tem-se que os modelos que possuem apenas um nível ($m=1$), apresentam somente os diâmetros das pontas de Ga e As, enquanto que os modelos que possuem ($m \geq 2$) apresentam os diâmetros médios da ponta de Ga, meio e ponta de As. Já os nanotubos $(1\ 1\ 1)$ apresentam uma semelhança com os nanotubos $(1\ 0\ 0)$, pois os modelos que possuem ($m \leq 2$), apresentam somente os diâmetros das pontas de Ga e As, enquanto os modelos que possuem ($m \geq 3$), apresentam os diâmetros das três regiões estudadas neste trabalho.

Os diâmetros médios calculados para alguns dos modelos de nanotubos $(1\ 0\ 0)$, $(1\ 1\ 0)$ e $(1\ 1\ 1)$ otimizados são mostrados na Tabela, e foram calculados em função das três regiões mostradas na Figura 5.16.

Tabela 6. 7 – Diâmetros médios calculados para alguns modelos de nanotubos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1)

Diâmetro médio nanotubos (1 0 0)			Diâmetro médio nanotubos (1 1 0)			Diâmetro médio nanotubos (1 1 1)					
Modelos	Ponta de (Ga)	Meio	Ponta de (As)	Modelos	Ponta de (Ga)	Meio	Ponta de (As)	Modelos	Ponta de (Ga)	Meio	Ponta de (As)
n8-m4	19,81	12,51	18,96	n4-m3	5,56	5,54	4,75	n10-m3	19,74	18,77	18,31
n10-m4	23,30	15,85	21,42	n10-m3	12,48	12,31	10,68	n20-m3	46,74	46,55	45,96
n15-m4	31,74	22,82	32,13	n16-m3	20,20	19,72	19,12	n4-m4	9,32	5,15	7,66
n20-m4	42,32	33,04	39,95	n20-m3	25,13	24,53	21,34	n16-m4	39,51	37,37	36,08
				n4-m4	5,57	5,53	4,75	n20-m4	49,66	49,57	47,55
				n16-m4	20,89	20,47	15,79	n4-m5	10,22	10,16	9,36
				n20-m4	25,21	24,67	21,35				
				n4-m5	5,57	5,52	4,74				
				n10-m5	13,25	12,99	10,58				

Analisando-se a Tabela 6.7, pode se observar que os diâmetros médios calculados para os nanotubos do tipo (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) é uma variável dependente do número de unidades básicas por nível (n), pois a medida em que se aumenta a quantidade de unidades básicas por nível (n), conseqüentemente aumenta-se a o diâmetro médio da região analisada.

Comparando-se as três regiões analisadas pode se observar que entre os modelos dos três tipos de nanotubos analisados, a ponta de Ga é a região que apresenta os maiores diâmetros médios. No entanto quando se compara as outras regiões de modo a se estabelecer uma escala decrescente de diâmetros médios para cada tipo de nanotubo, tem-se que entre os nanotubos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) ocorre uma inversão entre as regiões que apresentam os menores diâmetros médios. Para os nanotubos do tipo (1 0 0) a região do meio apresenta os menores diâmetros médios, enquanto que nos nanotubos do tipo (1 1 0) e (1 1 1) são as pontas de As que apresentam os menores diâmetros médios. Desta forma pode se escrever em uma escala decrescente os diâmetros médios dos modelos de nanotubos analisados como sendo:

$$\text{Nanotubos (1 0 0)} \longrightarrow \bar{D}_{\text{ponta de (Ga)}} > \bar{D}_{\text{ponta de (As)}} > \bar{D}_{\text{meio}}$$

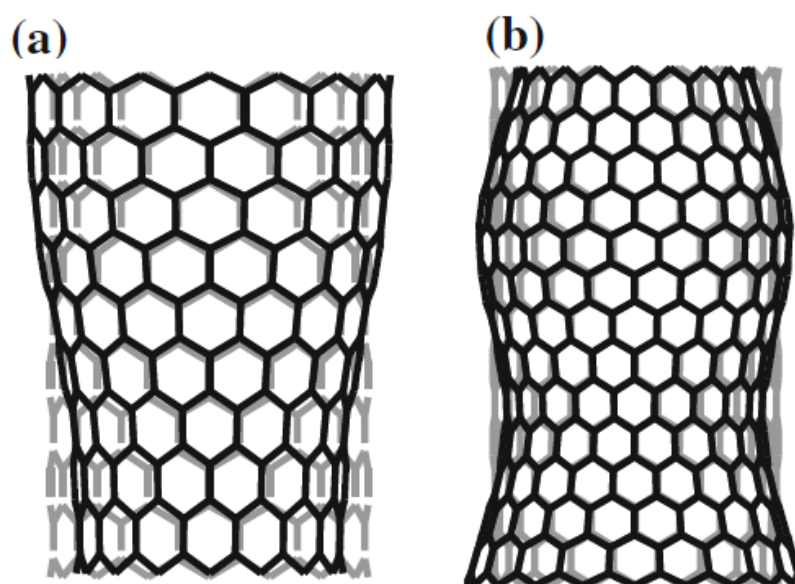
$$\text{Nanotubos (1 1 0)} \longrightarrow \bar{D}_{\text{ponta de (Ga)}} > \bar{D}_{\text{meio}} > \bar{D}_{\text{ponta de (As)}}$$

$$\text{Nanotubos (1 1 1)} \longrightarrow \bar{D}_{\text{ponta de (Ga)}} > \bar{D}_{\text{meio}} > \bar{D}_{\text{ponta de (As)}}$$

Devido às três regiões analisadas apresentarem diferentes valores para os diâmetros médios, pode-se observar que após o processo de otimização ocorreu à formação de nanotubos assimétricos, levando-se em consideração os diâmetros médios da ponta de Ga, meio e pontas de As. Desta forma os nanotubos do tipo (1 0 0) possuem um formato semelhante a uma hipérbole, enquanto os nanotubos dos tipos (1 1 0) e (1 1 1) se assemelham a estruturas com formato cônico, onde a extremidade de menor diâmetro está diretamente associada a ponta de As.

Comparando-se os nanotubos de GaAs com as geometrias obtidas por Chen e Cheng (2014), durante a simulação de relaxamento das ligações químicas nos nanotubos de carbono (SWNT), tem-se que os nanotubos de GaAs do tipo (1 0 0) se assemelham a Figura 6.17 (b), e os nanotubos do tipo (1 1 0) e (1 1 1) apresentam semelhança com a Figura 6.17 (a).

Figura 6.17 – Geometrias assimétricas de nanotubos de carbono obtidas durante estudo computacional



Entre as três regiões analisadas nos nanotubos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) as pontas de Ga apresentaram-se como sendo as regiões que possuem os maiores diâmetros médios devido ao maior raio atômico dos átomos de Ga, menor eletronegatividade comparado aos átomos de As, e aos átomos de Ga na região do meio. Desta forma faz se necessário um distanciamento entre os átomos localizados nas pontas de Ga de modo a se promover uma melhor distribuição de carga e conseqüentemente uma estabilização desta região.

As pontas de As apresentam os menores diâmetros entre os modelos dos nanotubos (1 1 0) e (1 1 1) devido aos átomos de As desta região apresentarem uma maior eletronegatividade em função do menor número de ligações

químicas, resultando em uma maior deficiência eletrônica, tornando-se necessário a redução da distância entre estes átomos para promover uma maior estabilização desta região, através da maior concentração de carga eletrônica.

A inversão entre as regiões que apresentam os menores diâmetros médios, comparando-se os nanotubos (1 0 0) com os nanotubos (1 1 0) e (1 1 1) é ocasionada devido a presença de átomos de Ga trivalentes e tetravalentes ao longo da estrutura dos nanotubos (1 0 0), promovendo uma transferência de carga para os átomos de As próximos as pontas de As, para auxiliar na estabilização destas regiões.

6.5 – Distâncias de ligação

O cálculo das distâncias de ligação foi feito adotando-se como referencial o número de ordem e as coordenadas atômicas xyz, descritas no *output* obtido após o processo de otimização com o método semi-empírico PM7.

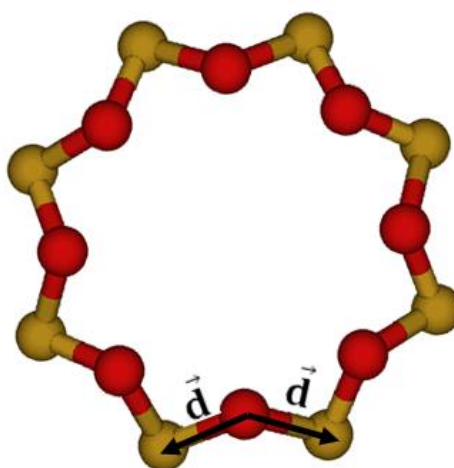
Através do número de ordem e das coordenadas desenvolveu-se um algoritmo em linguagem de programação *Shell Bash* do Linux para auxiliar na filtragem e no cálculo das distâncias de ligação para todos os átomos presentes no modelo de nanotubo escolhido.

Devido aos modelos de nanotubos gerados através dos planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) apresentarem diferenças no número de ordem e no arranjo dos átomos de Ga e As ao longo do nanotubo, desenvolveu-se um programa para o cálculo das distâncias de ligação em cada tipo de nanotubo, sendo este feito por região, assim como o cálculo dos diâmetros médios.

Como os nanotubos obtidos são formados por dois átomos diferentes, ou seja, átomos de Ga e átomos de As, calculou-se as distâncias de ligação Ga-As, utilizando-se as coordenadas atômicas xyz, para escrever o vetor (\vec{d}),

representado na Figura 6.18, obtendo-se as distâncias de ligação para cada par (Ga-As) através do módulo do vetor (\vec{d}). Desta forma as distâncias médias de ligação para os nanotubos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) foram calculadas através do somatório entre as distâncias de ligação $d_{(\text{Ga-As})}$ dividido pelo número total de pares na região analisada, utilizando-se a equação (5.38).

Figura 6. 18 – Representação do vetor (\vec{d}) utilizado para o cálculo das distâncias de ligação Ga-As nos nanotubos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1)

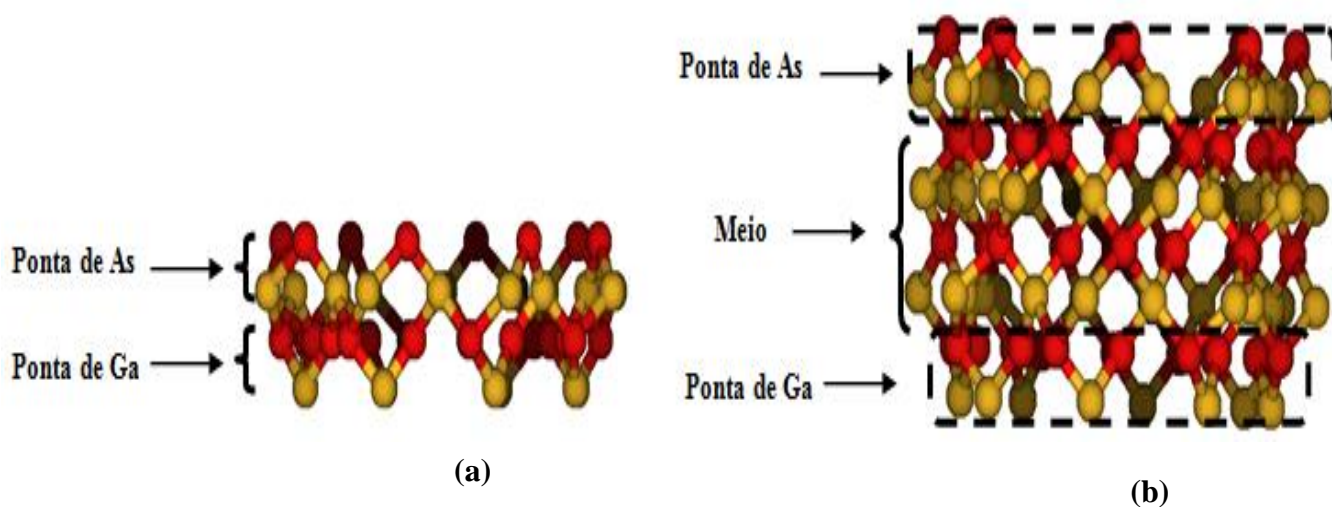


Para os nanotubos obtidos a partir do plano cristalino (1 0 0) tem-se que os modelos formados por apenas dois níveis ($m=2$) apresentam apenas as distâncias de ligação (Ga-As) referentes as pontas de Ga e pontas de As, não sendo possível calcular as distâncias referentes a região definida como sendo meio, devido a quantidade de níveis adotada. Já para os modelos de nanotubos (1 0 0) que são formados por quatro níveis ($m=4$) é possível calcular as distâncias de ligação (Ga-As) referentes as pontas de Ga, pontas de As e para o meio.

Na Figura 6.19 (a) e (b), são mostrados os modelos de nanotubo $\{[(\text{GaAs})_2]_8\}_2(1\ 0\ 0)$ e $\{[(\text{GaAs})_2]_8\}_4(1\ 0\ 0)$ onde pode se observar que devido a altura dos nanotubos que apresentam apenas dois níveis ($m=2$), tem-se somente a

divisão entre as regiões ponta de Ga e ponta de As. Já os modelos de nanotubos (1 0 0) que apresentam quatro níveis ($m=4$), devido ao fato de apresentarem uma altura aproximadamente duas vezes maior em comparação com os modelos com ($m=2$), torna-se possível a divisão destes em ponta de Ga, meio e ponta de As.

Figura 6. 19 – Visualização dos modelos de nanotubo (a) $\{[(\text{GaAs})_2]_8\}_2(1\ 0\ 0)$ e (b) $\{[(\text{GaAs})_2]_8\}_4(1\ 0\ 0)$ não otimizados com destaque para as pontas de Ga, pontas de As e meio



As distâncias médias ($\bar{d}_{(\text{Ga}-\text{As})}$), calculadas para os modelos de nanotubos dos tipos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) são mostradas na Tabela 6.8.

A partir da análise das distâncias de ligação (Ga-As), em função do aumento da quantidade de unidades básicas na horizontal (n), pode se observar na Tabela 6.8 que conforme se aumenta a quantidade de unidades básicas na horizontal entre os nanotubos do tipo (1 0 0), as distâncias de ligação entre os átomos de Ga e As tendem a permanecer constantes tanto nas pontas de Ga (2,36 Å), como nas pontas de As (2,30 Å).

Comparando-se as distâncias de ligação Ga-As entre as pontas, tem-se que dentre os modelos de nanotubos que possuem ($m=4$), as pontas de Ga nestes modelos apresentam uma maior distância de ligação em relação às pontas de As. No entanto dentre as três regiões estudadas a região do meio apresentam uma

maior distância média de ligação ($\sim 2,42$ Å) entre os átomos de Ga e As, seguida pela ponta de Ga ($\sim 2,36$ Å) e por último a ponta de As (2,30 Å).

Tabela 6. 8 – Distâncias médias de ligação (Ga-As) para os modelos de nanotubos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), calculadas utilizando-se o método semi-empírico PM7

$\bar{d}_{(\text{Ga}-\text{As})}$ nanotubos (1 0 0) (Å)				$\bar{d}_{(\text{Ga}-\text{As})}$ nanotubos (1 1 0) (Å)				$\bar{d}_{(\text{Ga}-\text{As})}$ nanotubos (1 1 1) (Å)			
Modelos	ponta de Ga	meio	ponta de As	Modelos	ponta de Ga	meio	ponta de As	Modelos	ponta de Ga	meio	ponta de As
n6-m4	2,29	2,64	2,30	n4-m3	2,33	2,41	2,44	n12-m3	2,41	2,41	2,42
n8-m4	2,36	2,43	2,30	n16-m3	2,26	2,40	2,68	n20-m3	2,30	2,42	2,48
n10-m4	2,36	2,43	2,30	n20-m3	2,26	2,40	2,51	n4-m4	2,30	2,40	2,57
n11-m4	2,36	2,42	2,30	n4-m4	2,33	2,41	2,44	n8-m4	2,29	2,40	2,42
n12-m4	2,36	2,42	2,30	n8-m4	2,28	2,39	2,41	n16-m4	2,43	2,44	2,51
n13-m4	2,36	2,42	2,30	n12-m4	2,27	2,40	2,37	n4-m5	2,29	2,37	2,42
n14-m4	2,36	2,42	2,30	n16-m4	2,26	2,39	2,39	n8-m5	2,28	2,39	2,41
n15-m4	2,36	2,42	2,30	n20-m4	2,26	2,40	2,45				
n16-m4	2,36	2,42	2,30	n4-m5	2,33	2,41	2,44				
n17-m4	2,36	2,42	2,30	n8-m5	2,28	2,40	2,41				
n18-m4	2,36	2,42	2,30								
n19-m4	2,36	2,42	2,30								
n20-m4	2,36	2,42	2,30								

Diferentemente do que foi observado para os nanotubos do tipo (1 0 0), nos nanotubos obtidos a partir do plano (1 1 0) a região definida como sendo

ponta de Ga apresenta uma redução no comprimento de ligação entre os átomos de Ga e As em função do aumento da quantidade de unidades básicas na horizontal (n), enquanto entre a ponta de As e o meio dos nanotubos a distância de ligação Ga-As tende a sofrer oscilações, sendo que as distâncias de ligação nas pontas de As apresentam valores entre 2,37-2,68 Å, e a região do meio apresenta distâncias de ligação entre 2,39-2,41 Å.

Para os nanotubos obtidos a partir do plano (1 1 1) as distâncias de ligação calculadas para as pontas de Ga, meio e pontas de As, mostram que dentre estas três regiões o comprimento de ligação, tende a sofrer pequenas oscilações em função da quantidade de unidades básicas por nível, assim como observado para os nanotubos do tipo (1 1 0). Desta forma as distâncias de ligação para a ponta de Ga apresentam valores médios entre 2,28-2,41 Å, enquanto no meio e na ponta de As, estes valores estão entre 2,38-2,41 Å e 2,41 -2,57 Å.

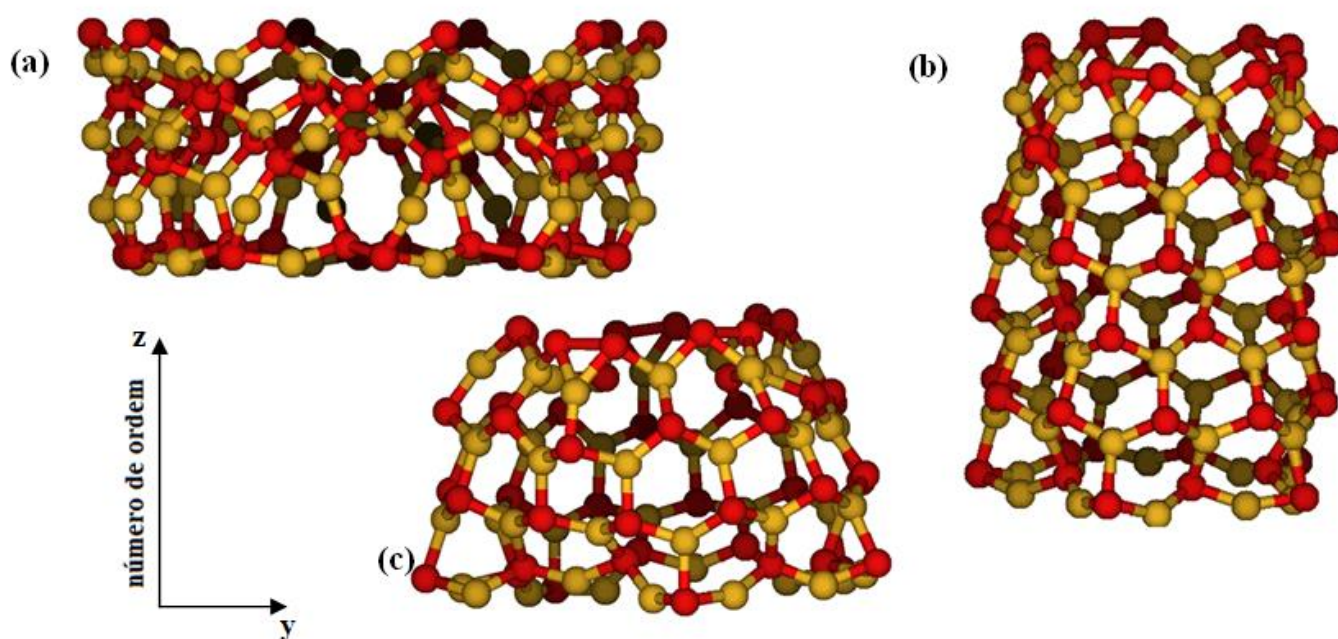
Comparando-se as três regiões analisadas nos nanotubos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) tem-se que para os modelos de nanotubos do tipo (1 0 0) as pontas de Ga e As tendem a apresentarem menores distâncias médias de ligação em relação a região do meio. Enquanto nos modelos de nanotubos (1 1 0) e (1 1 1) as pontas de Ga e a região do meio tendem a apresentar menores distâncias médias de ligação em relação a ponta de As.

6.6 – Cargas de Mulliken

Realizou-se a análise das cargas de Mulliken nos nanotubos obtidos a partir dos planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), de modo a se observar as distribuições de carga ao longo dessas geometrias, bem como as possíveis regiões de interação e as propriedades eletrônicas que podem ser apresentadas por estas geometrias.

A análise da distribuição de carga foi feita em função do número de ordem dos átomos de Ga e As, que são obtidos em função da quantidade de unidades básicas por nível (n), e da quantidade de níveis (m). Sendo que o número de ordem dos átomos de Ga e As, aumenta de baixo para cima em relação ao eixo z , adicionando-se inicialmente todos os átomos de Ga ao longo do nanotubo, e posteriormente os átomos de As, assim como mostrado na Figura 6.20.

Figura 6.20 – Representação do sentido em que ocorre o aumento do número de ordem dos átomos de Ga e As nos modelos de nanotubos $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_4(1\ 0\ 0)$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_3(1\ 1\ 0)$ e $\{[(\text{GaAs})_2]_6\}_4(1\ 1\ 1)$



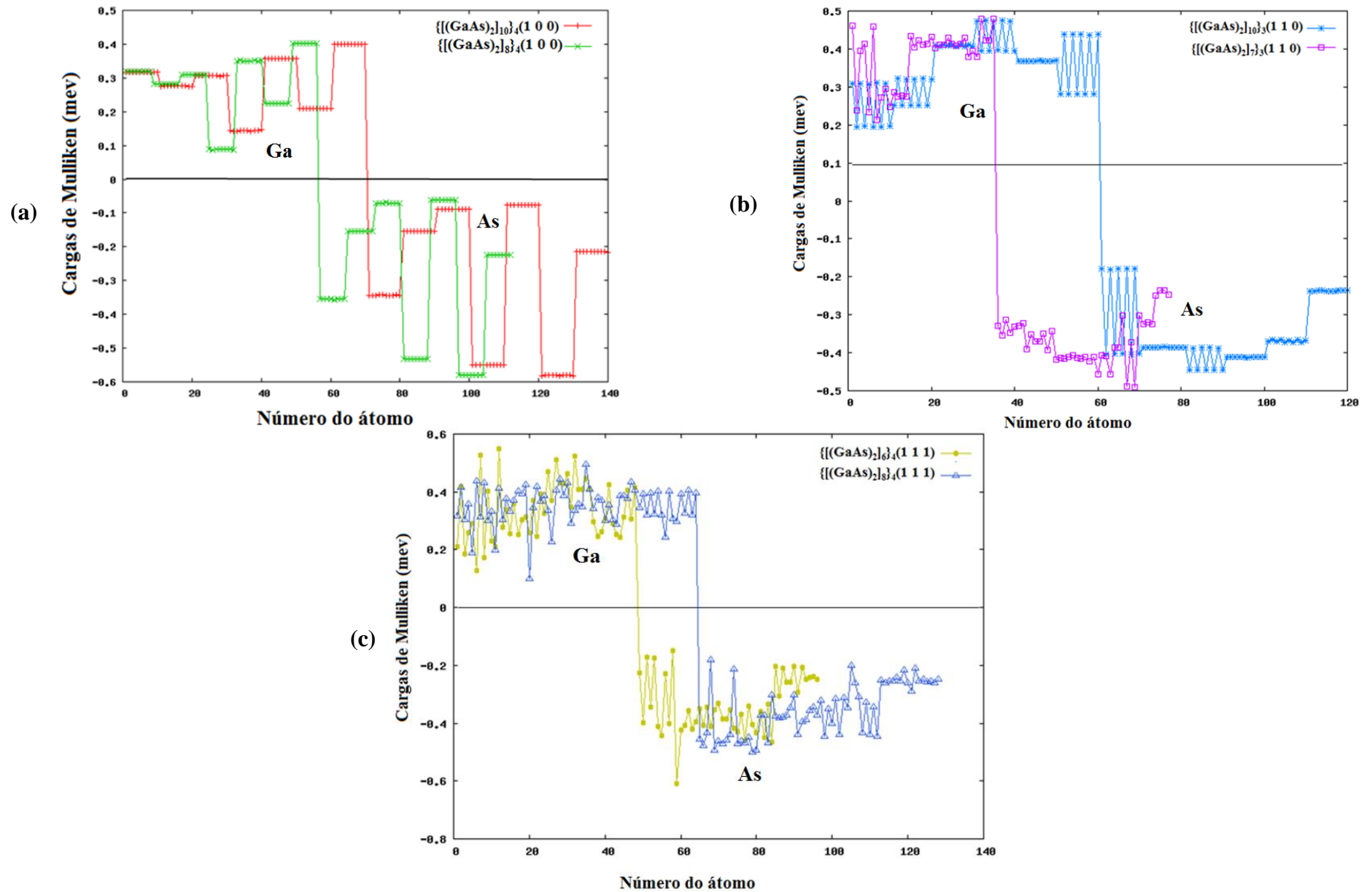
Na Figura 6.21 são apresentados os gráficos para as distribuições de carga em função do número de ordem dos átomos de Ga e As para os modelos de nanotubos $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_4(1\ 0\ 0)$, $\{[(\text{GaAs})_2]_8\}_4(1\ 0\ 0)$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_3(1\ 1\ 0)$, $\{[(\text{GaAs})_2]_7\}_3(1\ 1\ 0)$, $\{[(\text{GaAs})_2]_6\}_4(1\ 1\ 1)$ e $\{[(\text{GaAs})_2]_8\}_4(1\ 1\ 1)$, obtidos através dos *outputs* calculados com o método B3LYP utilizando a base 6-31G.

Analisando-se os gráficos mostrados nas Figuras 6.21, os átomos de Ga e As que formam os nanotubos apresentam cargas diferentes quando comparados entre si, onde os átomos de Ga possuem cargas positivas e os átomos de As cargas negativas. Isto está diretamente relacionado a fatores tais como a configuração eletrônica, caráter elétron doador e elétron receptor, os quais estão diretamente relacionados com a eletronegatividade de cada átomo para formação da ligação química.

Como os átomos de Ga apresentam uma menor eletronegatividade, maior concentração de elétrons e maior raio atômico, comparados aos átomos de As, os átomos de Ga atuam como sendo elétrons doadores na formação da ligação química (Ga-As), enquanto os átomos de As atuam como sendo elétrons receptores, devido a sua maior eletronegatividade e menor raio atômico, o que faz com que os elétrons sejam atraídos mais fortemente por estes átomos.

No entanto, devido a alguns fatores tais como as formas de interação entre as unidades básicas no nanotubos, número de coordenação dos átomos de Ga e As, e a quantidade de valências livres, ocorre a formação de regiões com diferentes concentrações de cargas, tanto para os átomos de Ga como para os átomos de As.

Figura 6. 21 – Cargas de Mulliken em função do número do átomo para os modelos de nanotubos (a) $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_4(1\ 0\ 0)$ e $\{[(\text{GaAs})_2]_8\}_4(1\ 0\ 0)$, (b) $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_3(1\ 1\ 0)$ e $\{[(\text{GaAs})_2]_7\}_3(1\ 1\ 0)$, (c) $\{[(\text{GaAs})_2]_6\}_4(1\ 1\ 1)$ e $\{[(\text{GaAs})_2]_8\}_4(1\ 1\ 1)$



Comparando-se os gráficos mostrados na Figura 6.21 tem-se que os três modelos de nanotubos obtidos apresentam comportamentos diferenciados em relação à distribuição de cargas nestas geometrias, sendo que para os nanotubos do tipo (1 0 0), ocorre a transferência de carga eletrônica dos átomos de Ga que estão localizados nas extremidades e nas vizinhanças, para os átomos de As das pontas de Ga, meio e os que estão próximos a ponta de As.

Para os modelos de nanotubos obtidos a partir do plano (1 1 0) tem-se a existência de regiões que apresentam oscilações em relação as cargas de Ga e As. Em média, o fluxo de carga eletrônica para estes modelos tende a acontecer dos átomos de Ga para os átomos de As localizados na região do meio, e para os mais próximos à ponta de Ga, indicando que estes átomos nestas regiões apresentam uma maior concentração de carga eletrônica.

Em relação aos nanotubos do tipo (1 1 1), observa-se que tanto as cargas eletrônicas dos átomos de Ga e As, tendem a apresentar oscilações ao longo de toda a estrutura. Isto deve se ao fato de estas geometrias apresentarem deformações em todas as regiões, sendo estas causadas através de variações nas distâncias de ligação, ângulos de ligação e ângulos de torção, o que interfere diretamente na eletronegatividade dos átomos de Ga e As.

Através da visualização das estruturas mostradas na Figura 6.20, tem-se que os modelos de nanotubos obtidos a partir dos planos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) apresentam conformações distintas, e diferentes números de coordenação, quando comparados entre si, e em função da ponta de Ga, meio e ponta de As. Desta forma, para se observar o comportamento das cargas de Mulliken em função do tipo de átomo, promoveu-se um mapeamento dos átomos de Ga e As que se repetem ao longo da geometria, utilizando-se as notações propostas (δ_n^+) e (δ_n^-), para representação das cargas dos átomos de Ga e As, de modo em que, conforme o subíndice (n) aumenta maior será a doação ou recepção de carga eletrônica.

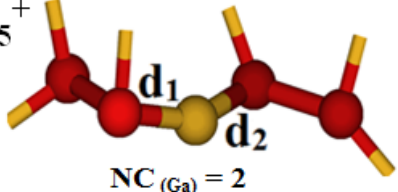
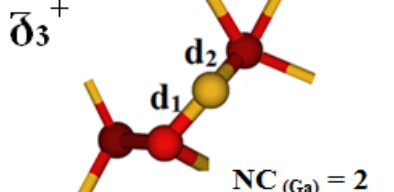
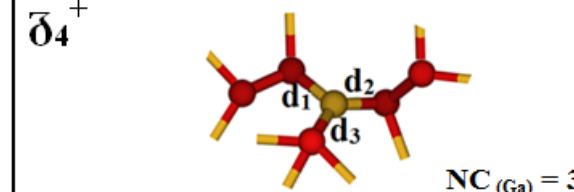
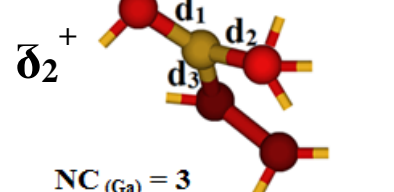
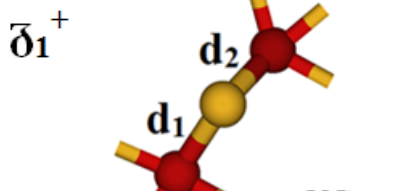
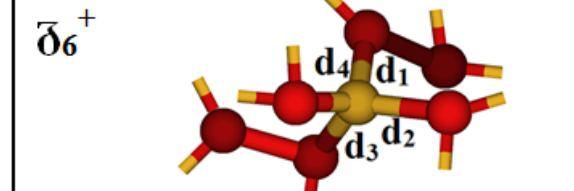
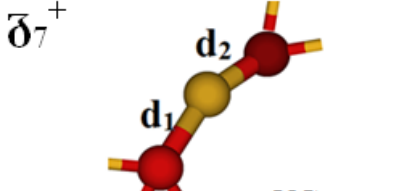
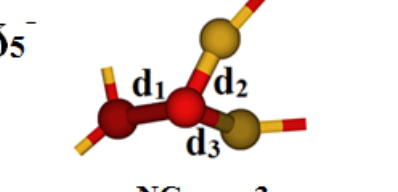
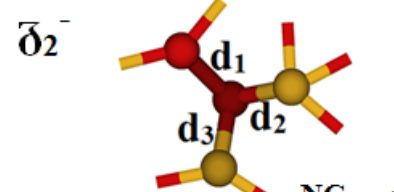
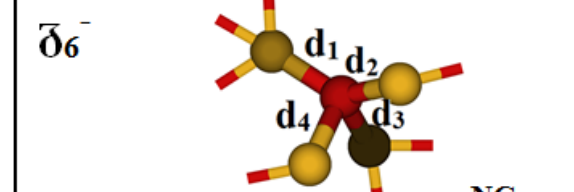
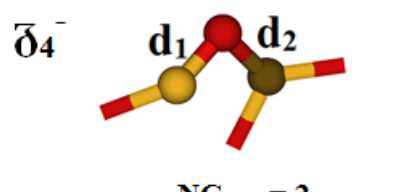
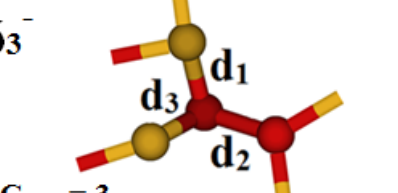
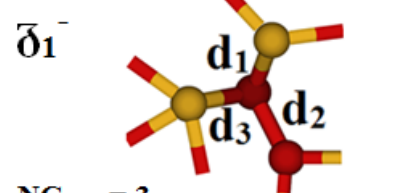
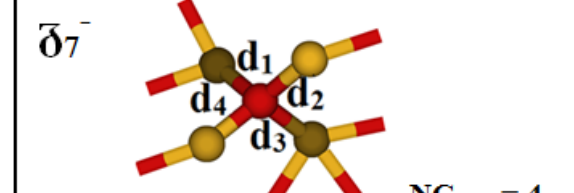
Na Tabela 6.9 são apresentadas em escala crescente as notações que foram utilizadas, onde (δ_7^+) representa a maior transferência de carga eletrônica pelos átomos de Ga, e (δ_7^-) representa a maior recepção de carga pelos átomos de As.

Tabela 6.9 – Notações utilizadas para descrever as transferências de carga entre os átomos de Ga e As

Átomos de Ga		Átomos de As	
Notação expandida	Notação simplificada	Notação expandida	Notação simplificada
δ^+	δ_1^+	δ^-	δ_1^-
$\bar{\delta}\delta^+$	δ_2^+	$\bar{\delta}\delta^-$	δ_2^-
$\bar{\delta}\bar{\delta}\delta^+$	δ_3^+	$\bar{\delta}\bar{\delta}\delta^-$	δ_3^-
$\bar{\delta}\bar{\delta}\bar{\delta}\delta^+$	δ_4^+	$\bar{\delta}\bar{\delta}\bar{\delta}\delta^-$	δ_4^-
$\bar{\delta}\bar{\delta}\bar{\delta}\bar{\delta}\delta^+$	δ_5^+	$\bar{\delta}\bar{\delta}\bar{\delta}\bar{\delta}\delta^-$	δ_5^-
$\bar{\delta}\bar{\delta}\bar{\delta}\bar{\delta}\bar{\delta}\delta^+$	δ_6^+	$\bar{\delta}\bar{\delta}\bar{\delta}\bar{\delta}\bar{\delta}\delta^-$	δ_6^-
$\bar{\delta}\bar{\delta}\bar{\delta}\bar{\delta}\bar{\delta}\bar{\delta}\delta^+$	δ_7^+	$\bar{\delta}\bar{\delta}\bar{\delta}\bar{\delta}\bar{\delta}\bar{\delta}\delta^-$	δ_7^-

Na Figura 6.22 são mostrados os tipos de átomos de Ga e As, observados ao longo dos nanotubos do tipo (1 0 0), com destaque para as descrição das cargas eletrônicas utilizando as notações mostradas na Tabela 6.9. Para este tipo de análise das cargas considerou-se como referencial os primeiros vizinhos dos átomos de Ga e As.

Figura 6. 22 – Representação dos átomos de Ga e As ao longo dos nanotubos do tipo (1 0 0)

Átomos de Ga nanotubo (1 0 0)			
Ponta de Ga	Meio		Ponta de As
 <p>$\bar{\delta}_5^+$</p> <p>$NC_{(Ga)} = 2$</p> <p>$d_1=2,39; d_2= 2,33 (\text{Å})$</p>	 <p>$\bar{\delta}_3^+$</p> <p>$NC_{(Ga)} = 2$</p> <p>$d_1=2,28; d_2= 2,34 (\text{Å})$</p>	 <p>$\bar{\delta}_4^+$</p> <p>$NC_{(Ga)} = 3$</p> <p>$d_1=2,43; d_2= 2,46; d_3= 2,45 (\text{Å})$</p>	 <p>$\bar{\delta}_2^+$</p> <p>$NC_{(Ga)} = 3$</p> <p>$d_1=2,40; d_2= 2,45; d_3= 2,43 (\text{Å})$</p>
	 <p>$\bar{\delta}_1^+$</p> <p>$NC_{(Ga)} = 2$</p> <p>$d_1=2,31; d_2= 2,28 (\text{Å})$</p>	 <p>$\bar{\delta}_6^+$</p> <p>$NC_{(Ga)} = 4$</p> <p>$d_1=2,46; d_2= 2,56; d_3= 2,46; d_4= 2,49 (\text{Å})$</p>	 <p>$\bar{\delta}_7^+$</p> <p>$NC_{(Ga)} = 2$</p> <p>$d_1=2,34; d_2= 2,20 (\text{Å})$</p>
Átomos de As nanotubo (1 0 0)			
 <p>$\bar{\delta}_5^-$</p> <p>$NC_{(As)} = 3$</p> <p>$d_1=2,55; d_2= 2,28; d_3= 2,39 (\text{Å})$</p>	 <p>$\bar{\delta}_2^-$</p> <p>$NC_{(As)} = 3$</p> <p>$d_1=2,43; d_2= 2,55; d_3= 2,33 (\text{Å})$</p>	 <p>$\bar{\delta}_6^-$</p> <p>$NC_{(As)} = 4$</p> <p>$d_1=2,56; d_2= 2,31; d_3= 2,45; d_4= 2,34 (\text{Å})$</p>	 <p>$\bar{\delta}_4^-$</p> <p>$NC_{(As)} = 2$</p> <p>$d_1=2,20; d_2= 2,40 (\text{Å})$</p>
 <p>$\bar{\delta}_3^-$</p> <p>$NC_{(As)} = 3$</p> <p>$d_1=2,43; d_2= 2,55; d_3= 2,33 (\text{Å})$</p>	 <p>$\bar{\delta}_1^-$</p> <p>$NC_{(As)} = 3$</p> <p>$d_1=2,43; d_2= 2,55; d_3= 2,46 (\text{Å})$</p>	 <p>$\bar{\delta}_7^-$</p> <p>$NC_{(As)} = 4$</p> <p>$d_1=2,45; d_2= 2,34; d_3= 2,48; d_4= 2,28 (\text{Å})$</p>	

Para os modelos de nanotubos do tipo (1 0 0), existem 14 tipos de átomos de Ga e As, sendo sete correspondentes aos átomos de Ga, e sete aos átomos de As, que possuem número de coordenação (NC) entre 2 e 4, assim como no plano (1 0 0).

Na Figura 6.22 são mostrados os átomos de Ga e As nas três regiões (ponta de Ga, meio e ponta de As) que apresentam diferentes números de coordenação, e arranjo espacial, ao longo das geometrias de nanotubos obtidas após o processo de otimização. Através dos números de coordenação representados como sendo ($NC_{(Ga)}$ e $NC_{(As)}$) para átomos de Ga e As, pode se observar que os átomos das extremidades, ou seja, da ponta de Ga e da ponta de As, apresentam um menor número de coordenação em relação aos átomos no meio. Desta forma tem-se que os átomos de Ga localizados nas extremidades destas geometrias, são bivalentes ($NC_{(Ga)}= 2$) quando estão situados na ponta de Ga, e trivalentes ($NC_{(Ga)}= 3$) quando estão na ponta de As, enquanto a região do meio apresenta átomos de Ga bivalentes, trivalentes e tetravalentes ($NC_{(Ga)}= 2; 3$ e 4). Diferentemente dos números de coordenação dos átomos de Ga, os átomos de As localizados na ponta de Ga possuem ($NC_{(As)}= 3$), enquanto os átomos de As da região do meio possuem ($NC_{(As)}= 3$ e 4) e os da ponta de As possuem ($NC_{(As)}= 2$).

Utilizando-se as notações mostradas na Tabela 6.9, tem se que os átomos de Ga com ($NC_{(Ga)}= 2$), pertencentes à extremidade definida como sendo ponta de As, apresentam a maior transferência de carga eletrônica para os átomos de As, o que faz com que ocorra uma redução no comprimento das distâncias de ligação entre os átomos de Ga-As nesta região. Em ordem decrescente de eletronegatividade, têm-se os átomos de Ga que estão ligados a diretamente a átomos de As que fazem ligações entre si, ou seja, (As-As), isto faz com que a deficiência eletrônica dos átomos de As se torne mais acentuada.

Para os átomos de As que formam os nanotubos do tipo (1 0 0), os que apresentam a maior recepção de carga eletrônica são aqueles que estão nas extremidades dos nanotubos, ou seja, na ponta de Ga e As e possuem ($NC_{(As)}=4$), seguidos dos átomos com ($NC_{(As)}=3$). Comparando-se os átomos de As com ($NC_{(As)}=4$) e ($NC_{(As)}=3$) tem-se que os átomos que estão mais próximos das extremidades possuem uma maior concentração de carga eletrônica devido a redução no comprimento de ligação entre os átomos desta região, que é provocada pela deficiência eletrônica destes átomos em relação aos átomos do meio.

Na Figura 6.23 são mostrados os tipos de átomos de Ga e As encontrados nos modelos de nanotubos do tipo (1 1 0). Observa-se nesta Figura que estes são formados a partir da translação de seis tipos de átomos de Ga e seis tipos de átomos de As, onde a ponta de Ga é formada por átomos de Ga bivalentes ($NC_{(Ga)}=2$), e átomos de As trivalentes ($NC_{(As)}=3$), enquanto a região do meio e a ponta de As são formadas por átomos de Ga e As trivalentes ($NC_{(Ga)}=3$ e $NC_{(As)}=3$).

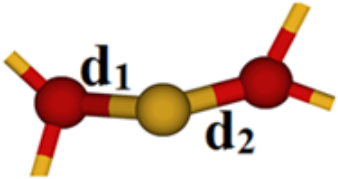
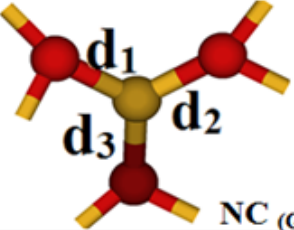
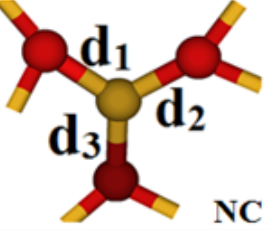
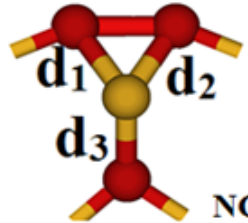
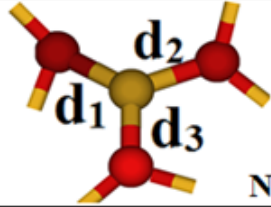
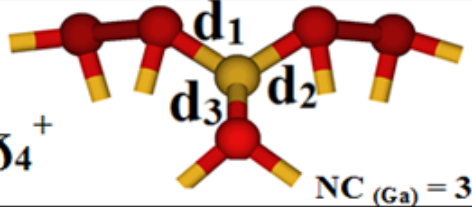
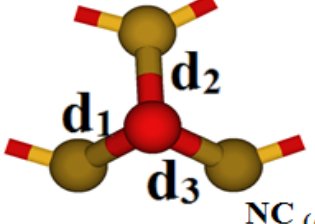
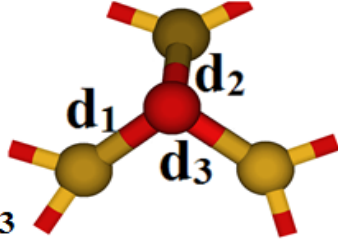
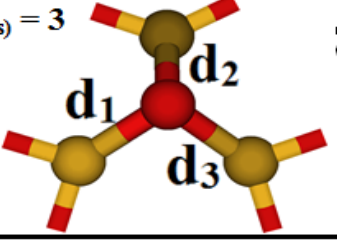
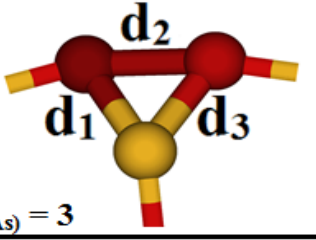
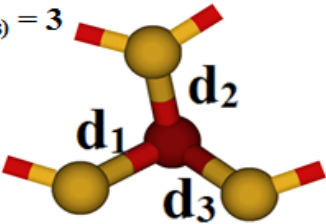
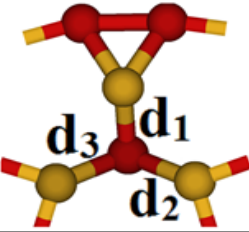
Comparando-se os átomos de Ga tem-se que os átomos de Ga pertencentes à região do meio apresentam uma menor concentração de carga eletrônica, seguidos pelos átomos de Ga que estão próximos da ponta de As. Isto ocorre devido a região do meio e a ponta de As apresentarem menores diâmetros em relação à ponta de Ga dos nanotubos do tipo (1 1 0), desta forma os átomos de Ga nestas regiões tendem a promover uma transferência de carga eletrônica na tentativa de se aumentar a estabilidade destas regiões.

Analisando-se os átomos de As, pode se observar que estes se apresentam como sendo átomos trivalentes em toda estrutura, adotando como geometria principal a forma trigonal planar nas três regiões. Entre estas regiões tem-se que os átomos de As, de maior eletronegatividade (δ_6^-) são aqueles da região central, seguidos pelos átomos de As, próximos a ponta de Ga, e por último os átomos

de As da ponta de As, indicando que nesta região estes átomos apresentam uma menor deficiência eletrônica em relação às outras regiões devido ao menor diâmetro nesta região.

A partir das diferentes regiões de carga elétrica formadas nos nanotubos do tipo (1 1 0), pode-se dizer que entre estas geometrias o fluxo de carga elétrica tende a acontecer entre os átomos de Ga e As que formam a região do meio. Desta forma, devido aos átomos de Ga possuírem uma menor eletronegatividade em relação aos átomos de As, o fluxo de carga ocorre dos átomos de Ga para os átomos de As que apresentam uma maior eletronegatividade em relação às outras regiões.

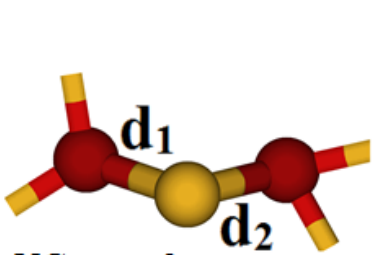
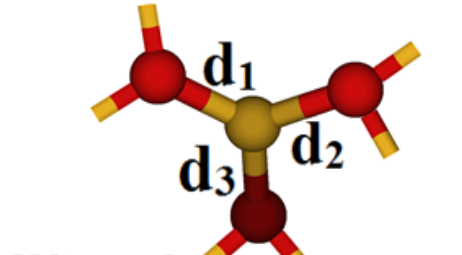
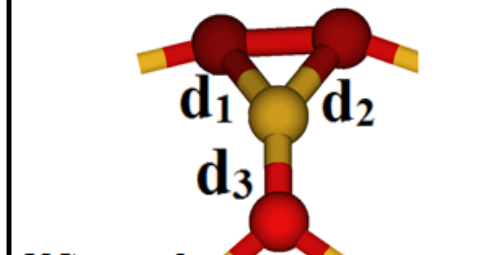
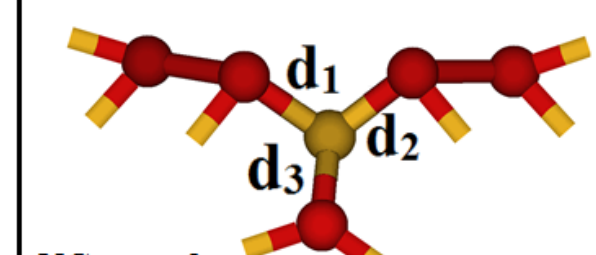
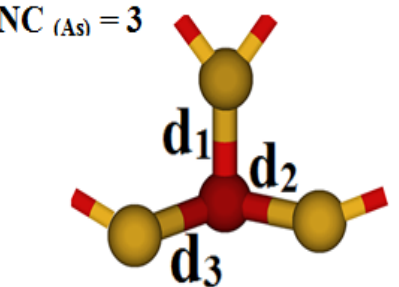
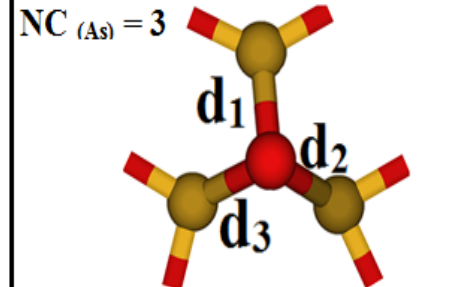
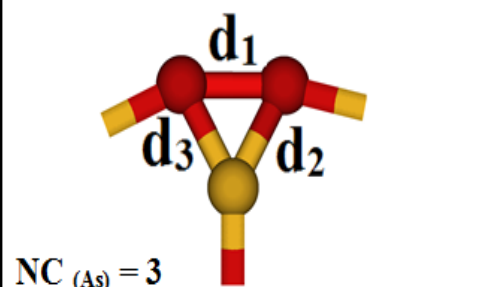
Figura 6. 23 – Representação dos átomos de Ga e As ao longo dos nanotubos do tipo (1 1 0)

Átomos de Ga nanotubo (1 1 0)			
Ponta de Ga	Meio		Ponta de As
$\bar{\delta}_1^+$  $NC_{(Ga)} = 2$ $d_1 = 2,30; d_2 = 2,35 (\text{Å})$	$\bar{\delta}_2^+$  $NC_{(Ga)} = 3$ $d_1 = 2,40; d_2 = 2,40; d_3 = 2,40 (\text{Å})$	$\bar{\delta}_5^+$  $NC_{(Ga)} = 3$ $d_1 = 2,40; d_2 = 2,40; d_3 = 2,39 (\text{Å})$	$\bar{\delta}_3^+$  $NC_{(Ga)} = 3$ $d_1 = 2,43; d_2 = 2,43; d_3 = 2,31 (\text{Å})$
	$\bar{\delta}_6^+$  $NC_{(Ga)} = 3$ $d_1 = 2,42; d_2 = 2,35; d_3 = 2,38 (\text{Å})$		$\bar{\delta}_4^+$  $NC_{(Ga)} = 3$ $d_1 = 2,43; d_2 = 2,43; d_3 = 2,48 (\text{Å})$
Átomos de As nanotubo (1 1 0)			
$\bar{\delta}_2^-$  $NC_{(As)} = 3$ $d_1 = 2,35; d_2 = 2,48; d_3 = 2,31 (\text{Å})$	$\bar{\delta}_5^-$  $NC_{(As)} = 3$ $d_1 = 2,41; d_2 = 2,38; d_3 = 2,40 (\text{Å})$	$NC_{(As)} = 3$  $\bar{\delta}_6^-$ $d_1 = 2,40; d_2 = 2,38; d_3 = 2,40 (\text{Å})$	 $\bar{\delta}_1^-$ $NC_{(As)} = 3$ $d_1 = 2,43; d_2 = 2,49; d_3 = 2,43 (\text{Å})$
$NC_{(As)} = 3$  $\bar{\delta}_4^-$ $d_1 = 2,35; d_2 = 2,48; d_3 = 2,31 (\text{Å})$	$\bar{\delta}_3^-$  $NC_{(As)} = 3$ $d_1 = 2,31; d_2 = 2,35; d_3 = 2,35 (\text{Å})$		

Na Figura 6.24 são apresentados os tipos de átomos de Ga e As, que apresentam diferentes números de coordenação, e foram observados nas três regiões analisadas dos nanotubos do tipo (1 1 1). A partir dos números de coordenação para os átomos de Ga e As tem-se que a ponta de Ga é formada por átomos de Ga bivalentes ($NC_{(Ga)} = 2$) e átomos de As trivalentes ($NC_{(As)} = 3$), enquanto a região do meio é formada por átomos trivalentes ($NC_{(Ga)} = 3$ e $NC_{(As)} = 3$), que adotam a geometria espacial trigonal planar, assim como nos modelos (1 1 0).

A partir dos tipos de átomos mostrados nas Figuras 6.23 e 6.24, pode se observar que os átomos de Ga e As que formam a ponta de Ga, meio e ponta de As se assemelham tanto nos nanotubos obtidos a partir do plano (1 1 0) como nos nanotubos (1 1 1), pois apresentam as mesmas coordenações e adotam o mesmo tipo de geometria. No entanto para os nanotubos gerados através do plano (1 1 1) não é possível se estabelecer os átomos de Ga e As que apresentam a maior transferência de carga eletrônica, pois nestas geometrias o fluxo de carga elétrica ocorre entre todas as regiões, assim como representado no gráfico mostrado na Figura 6.21 (c), onde são apresentadas as cargas de Múlliken dos átomos de Ga e As em função do número do átomo.

Figura 6. 24 – Representação dos átomos de Ga e As ao longo dos nanotubos do tipo (1 1 1)

Átomos de Ga nanotubo (1 1 1)			
Ponta de Ga	Meio	Ponta de Ga	
 <p>$NC_{(Ga)} = 2$ $d_1 = 2,24; d_2 = 2,25$ (Å)</p>	 <p>$NC_{(Ga)} = 3$ $d_1 = 2,39; d_2 = 2,41; d_3 = 2,38$ (Å)</p>	 <p>$NC_{(Ga)} = 3$ $d_1 = 2,45; d_2 = 2,45; d_3 = 2,35$ (Å)</p>	 <p>$NC_{(Ga)} = 3$ $d_1 = 2,42; d_2 = 2,41; d_3 = 2,40$ (Å)</p>
Átomos de As nanotubo (1 1 1)			
 <p>$NC_{(As)} = 3$ $d_1 = 2,40; d_2 = 2,25; d_3 = 2,30$ (Å)</p>	 <p>$NC_{(As)} = 3$ $d_1 = 2,35; d_2 = 2,41; d_3 = 2,41$ (Å)</p>	 <p>$NC_{(As)} = 3$ $d_1 = 2,43; d_2 = 2,45; d_3 = 2,45$ (Å)</p>	

A partir das distribuições de carga para os nanotubos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), calculadas com o método ab initio DFT 6/31G, sugere-se que a forma de interação entre as unidades básicas que formam os planos cristalinos utilizados para obtenção dos nanotubos, é um dos fatores principais para a formação regiões com diferentes concentrações de cargas, onde o fluxo de carga em cada modelo ocorre na tentativa de se diminuir a deficiência eletrônica dos átomos de As.

6.7 – Gap e Densidade de estados

Utilizando os modelos de nanotubos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) que foram otimizados, e preservaram a geometria de nanotubo como sendo a forma mais estável, calculou-se através dos métodos PM7, DFT e HF a energia do orbital molecular ocupado de mais alta energia, e a energia do orbital molecular desocupado de mais baixa energia, sendo estes orbitais moleculares representados como: HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

As análises dos orbitais moleculares HOMO e LUMO são de grande importância no estudo de novos materiais, devido a sua contribuição para identificação de propriedades ópticas e elétricas que estas matérias podem apresentar, seja em função do tipo de material, da conformação ou da introdução de impurezas na estrutura inicial. Segundo Kleyn, Yang e Ye (2015), as propriedades ópticas, elétricas e mecânicas de alguns materiais são afetadas diretamente através da modificação na combinação linear dos orbitais atômicos, alterando-se assim as energias dos orbitais moleculares HOMO e LUMO, e conseqüentemente o seu gap.

De acordo com Hoffman (1988), a densidade de estados de um sólido, ou de uma superfície, pode ser definida como sendo o número de níveis de energia encontrados em um intervalo de energia, podendo ser escrito como sendo:

$$\text{DOS} = E_i < nE < E_j \quad (6.5)$$

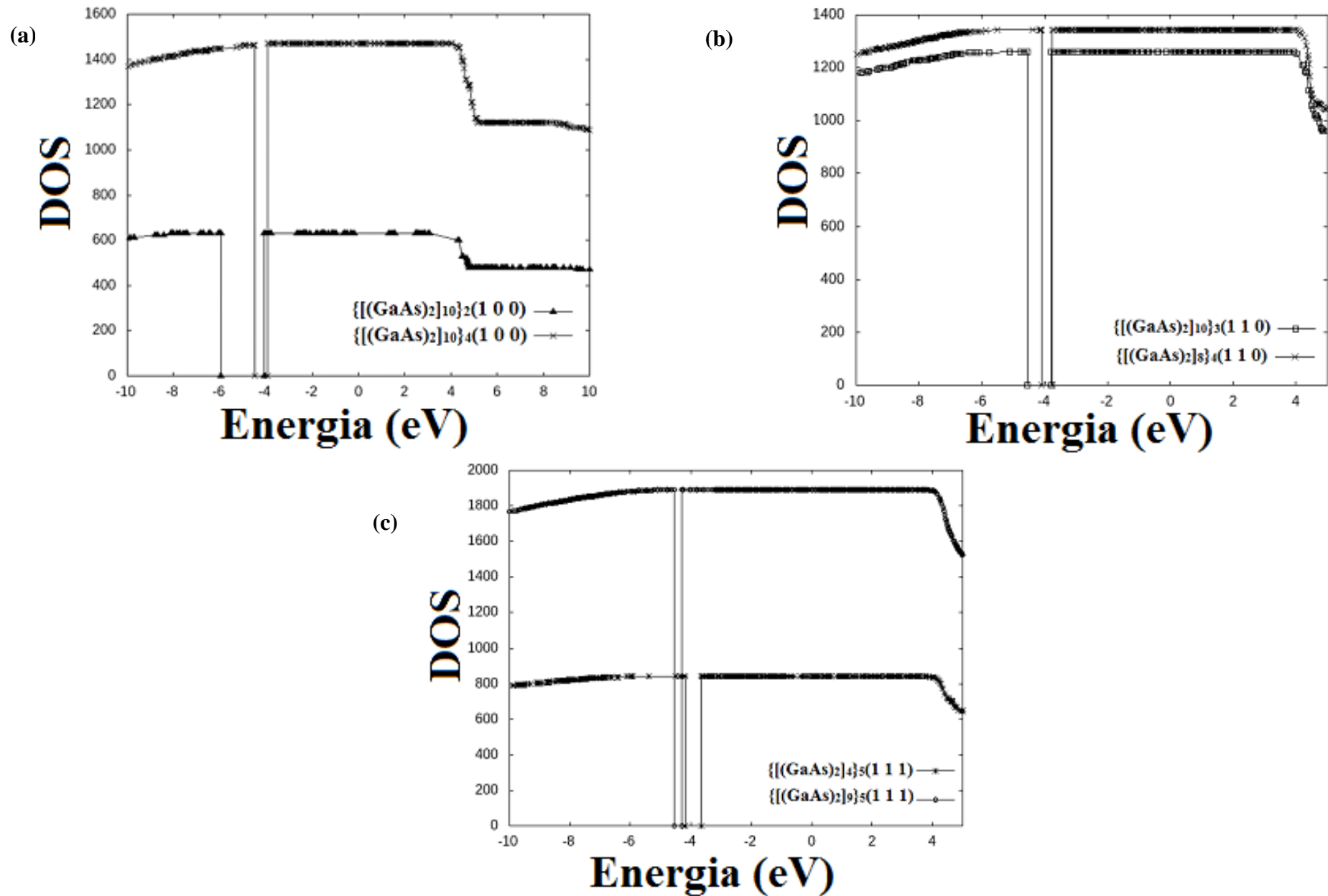
Sendo (nE) a contagem de níveis de energia que estão no intervalo entre a menor energia (E_i) e a maior energia (E_j).

Na Figura 6.25 (a), são apresentados os gráficos de densidade de estados (DOS), calculados com o método B3LYP/6-31G para alguns modelos de nanotubos do tipo (1 0 0), (b) (1 1 0) e (C) (1 1 1).

Segundo Costa (2012) a disponibilidade de níveis de energia disponíveis para o preenchimento eletrônico está diretamente associada aos valores de DOS em um intervalo de energia, desta forma quanto maior for o DOS em uma determinada energia indica a disponibilidade de estados para serem ocupados.

Analisando-se os gráficos de densidade de estados (DOS), mostrados na Figura 6.25 pode se observar que os orbitais de fronteira das bandas de valência (BV) e banda de condução (BC) apresentam valores de DOS próximos, e a medida em que ocorre o aumento da quantidade de átomos nestas geometria ocorre também o deslocamento das bandas de valência e condução promovendo uma variação no gap, isto acontece para os três tipos de nanotubos analisados, ou seja, (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1).

Figura 6. 25 – DOS calculado usando o método B3LYP/6-31G PM7 para os modelos de nanotubos $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_2(1\ 0\ 0)$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_4(1\ 0\ 0)$, $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_3(1\ 1\ 0)$, $\{[(\text{GaAs})_2]_8\}_4(1\ 1\ 0)$ e $\{[(\text{GaAs})_2]_4\}_5(1\ 1\ 1)$, $\{[(\text{GaAs})_2]_9\}_5(1\ 1\ 1)$



O *Gap* existente nos gráficos de DOS mostrados na Figura 6.25, pode ser entendido como o módulo da diferença entre as energias dos orbitais moleculares HOMO e LUMO, de acordo com a equação (6.4):

$$|\text{HOMO} - \text{LUMO}| = E_{(\text{HOMO})} - E_{(\text{LUMO})} = \text{Gap} \quad (6.4)$$

Na Tabela 6.10 são mostrados os valores de *Gap* que foram calculados para os modelos de nanotubos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) utilizando-se a equação (6.28) aplicada aos *outputs* obtidos a partir dos métodos semi-empírico PM7 e *ab initio* B3LYP e HF com a base 6-31G.

Tabela 6. 10 – Valores de *Gap* calculados para alguns modelos de nanotubos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) utilizando o método semi-empírico PM7, e os métodos *ab initio* B3LYP e HF com a base 6-31G

gap (eV) nanotubos (1 0 0)					gap (eV) nanotubos (1 1 0)					gap (eV) nanotubos (1 1 1)				
n	M	PM7	B3LYP	HF	n	m	PM7	B3LYP	HF	N	M	PM7	B3LYP	HF
8	2	5,52	1,84	6,48	4	3	4,99	0,75	3,13	4	4	2,95	0,26	3,59
9	2	5,54	1,85	6,50	5	3	1,69	0,34	2,34	5	4	4,85	0,47	3,31
10	2	5,54	1,85	6,50	6	3	4,97	0,44	2,68	6	4	2,20	0,38	3,54
6	4	4,40	0,48	3,85	7	3	1,66	0,56	3,34	7	4	4,56	0,33	3,17
8	4	4,73	0,55	3,97	9	3	1,27	0,45	3,29	8	4	4,51	0,38	3,08
10	4	4,70	0,54	3,91	10	3	4,99	0,74	3,91	4	5	4,93	0,51	3,40
					4	4	4,99	0,60	2,82	5	5	4,79	0,47	3,36
					6	4	4,98	0,32	2,32	7	5	4,12	0,42	3,16
					8	4	4,81	0,31	3,36	8	5	4,20	0,31	2,07
										9	5	2,00	0,34	2,72

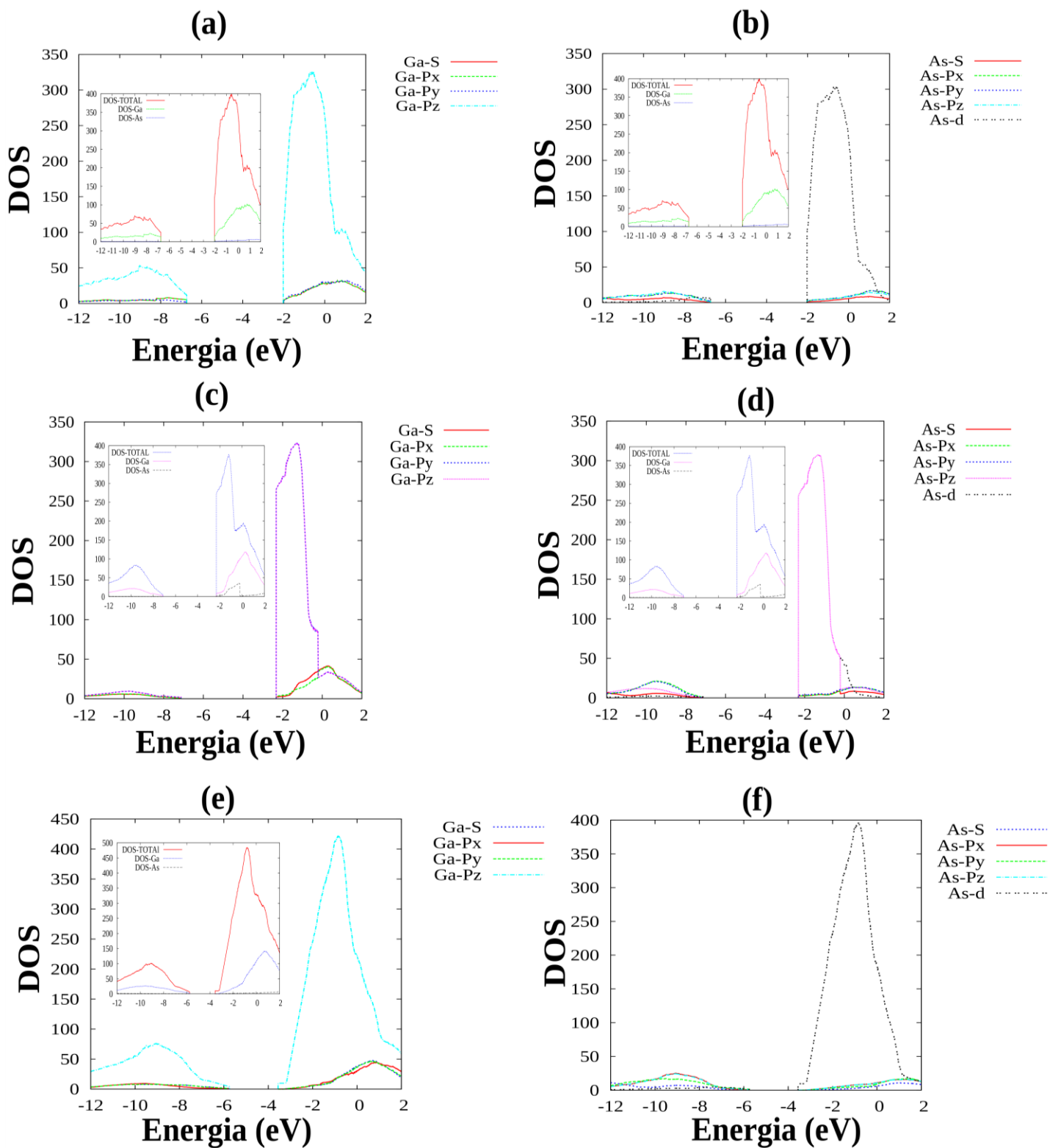
Através dos valores de *Gap* mostrados na Tabela 6.10, tem-se que o aumento da quantidade de átomos, seja em função do número de unidades básicas por nível, ou da quantidade de níveis, promove uma variação no espaçamento entre os orbitais moleculares HOMO e LUMO.

Analisando-se os modelos que apresentam a maior estabilidade, pode se observar que dentre os nanotubos obtidos a partir do plano (1 0 0), a medida em que se aumenta a quantidade de unidades básicas por nível (n), ocorre um aumento no *Gap* destas geometrias, enquanto os nanotubos do tipo (1 1 0) e (1 1 1) o aumento na quantidade de unidades básicas tende a promover uma redução no *Gap*, onde as geometrias que apresentam os maiores diâmetros estão relacionadas aos menores espaçamentos entre as bandas de valências e condução, este mesmo comportamento foi observado por Ghosh e colaboradores (2007) no estudo teórico de nanotubos de GaAs com as conformações *zigzag* e *armchair*.

Para a análise em função do aumento na quantidade de níveis (m), tem-se que o aumento da quantidade de níveis promove uma redução no *Gap* nas geometrias de nanotubos obtidos a partir dos plano (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1). Como exemplo, o nanotubo $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_2(1\ 0\ 0)$ apresenta um *Gap* de aproximadamente 1,85 (eV), enquanto o nanotubo $\{[(\text{GaAs})_2]_{10}\}_4(1\ 0\ 0)$ apresenta um *Gap* de aproximadamente 0,54 (eV), desta forma tem-se que através da adição de dois níveis ocorreu uma redução de aproximadamente 1,31 (eV) considerando-se os valores do método *ab initio* B3LYP.

Na Figura 6.26 são apresentadas a contribuição dos orbitais atômicos para os atômicos dos átomos de Ga e As calculadas com o método semi-empírico PM7, bem com o sua participação na formação das bandas de valência e condução.

Figura 6.26 – Contribuição dos orbitais atômicos para os átomos de Ga e As nas bandas de valência e condução dos tipos de nanotubos (1 0 0) (a) e (b), (1 1 0) (b) e (c), (1 1 1) (d) e (e)



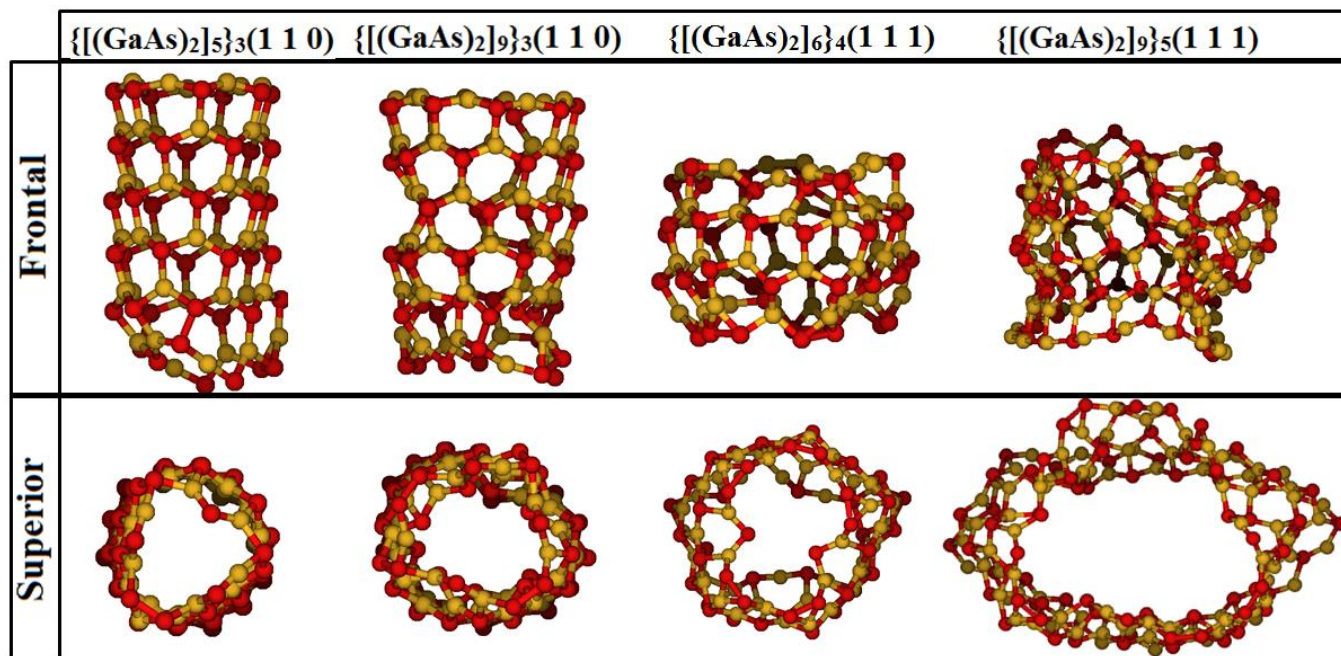
Comparando-se a contribuição dos átomos de Ga e As para formação das bandas de valência e condução do DOS total, pode se observar que entre os três tipos de nanotubos os átomos de Ga apresentam maior participação na formação destas regiões.

Nos nanotubos do tipo (1 0 0) pode se observar que o orbital atômico P_z do átomo de Ga apresenta a maior contribuição para formação tanto da banda de valência e condução, e através do orbital d os átomos de As contribuem diretamente para a de condução, juntamente com os átomos de Ga. Entre os nanotubos do tipo (1 1 0) o orbital P_x dos átomos de Ga apresentam uma maior contribuição na região da banda de valência em relação aos átomos de As, que se destacam na banda de condução. Para os nanotubos do tipo (1 1 1) os orbitais atômicos dos átomos de Ga e As apresentam um comportamento semelhante aos nanotubos do tipo (1 0 0).

A partir dos gráficos que descrevem as contribuições dos orbitais atômicos que apresentam as maiores contribuições para a formação das bandas de valência e condução são os orbitais P_z do átomo de Ga e o orbital d do átomo de As.

Para os modelos de nanotubos do tipo (1 1 0) e (1 1 1) tem-se que os modelos que apresentam os menores *Gaps* são aqueles em que ocorrem modificações na geometria, através da variação nas distâncias de ligação, nos ângulos de ligação e ângulos de torção, após o processo de otimização, dando origem a estruturas com deformações (assimétricas), assim como representado na Figura 6.27.

Figura 6. 26 – Vista frontal e superior de alguns nanotubos dos tipos (1 1 0) e (1 1 1) que apresentam deformações estruturais



Segundo Ghosh e colaboradores (2007), a deformação causada nas geometrias através do deslocamento de átomos, ou da formação de regiões assimétricas, interfere diretamente na interação dos orbitais moleculares e conseqüentemente na formação da banda de valência (BV) e condução (BC), promovendo uma redução no *Gap*, o que pode modificar a característica elétrica e as propriedades óticas destas geometrias.

Em comparação com o *Gap* das outras geometrias de GaAs, descritas na Tabela 6.11, pode se observar que em relação com os clusteres de GaAs obtidos por Karamamis e colabores (2011), os modelos de nanotubos obtidos a partir dos planos cristalinos tendem a apresentar um caráter semiconductor mais acentuado em relação a estas geometrias, seja em função do método B3LYP ou HF. Este mesmo comportamento é observado em relação aos fulerenos obtidos por Kuskü e Berber (2009), e os nanotubos gerados por Ghosh e colaboradores (2007), considerando-se os valores calculados com o método *ab initio* B3LYP.

Tabela 6. 11 – *Gaps* de algumas geometrias obtidas a partir do Arseneto de Gálio

Geometria	Fonte/Ano	Método	Gap (eV)
Cristal Zinco blenda	ZIANE <i>et al.</i> , 2015	Experimental	1,52
Nanopartículas de GaAs	MANGALA; ROY, 2015	Experimental	0,97-1,45
Cluster	KARAMAMIS <i>et al.</i> , 2011	Teórico B3LYP/HF	1,75-1,89/6,40-6,67
Fulerenos	KUSKU; BERBER, 2009	Teórico	1,00-1,70
Nanotubos	GHOSH <i>et al.</i> , 2007	Teórico	0,90-2,70

A partir dos *Gaps* descritos na Tabela 6.11 tem-se que os nanotubos obtidos a partir dos planos cristalinos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) tendem a apresentar um maior caráter semicondutor em relação as nanopartículas, clusteres e fulerenos de GaAs, considerando-se os valores de *Gap* que foram calculados com o método B3LYP.

7 – CONCLUSÕES

A metodologia empregada para a construção dos nanotubos a partir do desenvolvimento de algoritmos em linguagem de programação Shell Bash do Linux, considerando como referencial para construção das estruturas planares os parâmetros de rede da célula unitária zinco blenda do GaAs, mostrou-se eficiente para a construção das geometrias planares, estruturas curvas e tubulares, podendo ser estendida para o estudo de todos os compostos do tipo XY, tendo-se conhecimento dos parâmetros de rede.

A partir dos planos cristalinos que foram obtidos observou-se que o tipo de conformação adotada pelos planos cristalinos está diretamente relacionada à posição de cada átomo dentro da célula unitária. Sendo que a estabilidade destas geometrias é uma variável dependente da quantidade de unidades básicas por nível (n), e a quantidade de níveis (m). Desta forma os modelos que são formados por uma maior quantidade de átomos são energeticamente mais favoráveis, e entre os modelos isômeros os planos cristalinos (1 1 0) e (1 1 1) tendem a ser os mais estáveis.

Dentre as geometrias analisadas, os nanotubos são as formas que apresentam as maiores curvaturas, sendo que nos modelos obtidos partir do plano (1 0 0) estas curvaturas estão entre 0,06-0,19 Å, e os modelos do tipo (1 1 0) entre 0,45 e 0,081 Å, enquanto os do tipo (1 1 1) a curvatura está entre 0,21 e 0,04 Å.

As geometrias de nanotubos que foram obtidas após o processo de otimização, mostraram-se mais estáveis em relação aos seus respectivos planos cristalinos e nanotubos não otimizados, onde a estabilidade destas geometrias aumenta em função da quantidade de unidades básicas por nível (n), e da quantidade de níveis (m), e sua estabilidade tende a seguir a mesma ordem dos planos cristalinos, ou seja (1 1 0), (1 1 1) e (1 0 0).

A partir dos diâmetros médios que foram calculados em função do tipo de região nos nanotubos, pode se estabelecer que estas geometrias são formadas por

regiões assimétricas, e nos nanotubos do tipo (1 0 0) prevalece a formação de estruturas formato hiperbólico, enquanto nos nanotubos dos tipos (1 1 0) e (1 1 1) as geometrias otimizadas apresentam um formato cônico, onde a menor extremidade está relacionada com a ponta de As.

Os resultados da análise de distâncias médias de ligação sugerem que nos nanotubos do tipo (1 0 0), a região definida como meio tende a apresentar os maiores comprimento de ligação ($\sim 2,42$ Å), seguida pela ponta de Ga ($\sim 2,36$ Å) e por último a ponta de As ($2,30$ Å). Para os nanotubos do tipo (1 1 0) a ponta de Ga apresenta uma redução na distância de ligação em função da quantidade de unidades básicas por nível (n), enquanto entre a ponta de As e o meio, estas regiões tendem a sofrer variações, com as distâncias de ligação nas pontas de As estando entre $2,37$ - $2,68$ Å, e a região do meio entre $2,39$ - $2,41$ Å. Para os modelos do tipo (1 1 1) as distâncias de ligação para a ponta de Ga apresentam valores médios entre $2,28$ - $2,41$ Å, enquanto no meio e na ponta de As, estes valores estão entre $2,38$ - $2,41$ Å e $2,41$ - $2,57$ Å.

A partir das distribuições de carga para os nanotubos (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1), calculadas com o método *ab initio* DFT 6/31G, sugere-se que a forma de interação entre as unidades básicas que formam os planos cristalinos utilizados para obtenção dos nanotubos, é um dos fatores principais para a formação regiões com diferentes concentrações de cargas, onde o fluxo de carga em cada modelo ocorre na tentativa de se diminuir a deficiência eletrônica dos átomos de As.

Através dos valores de *Gap* calculados, observou-se que tanto o aumento da quantidade de unidades básicas por nível (n), como da quantidade de níveis (m), interfere diretamente na separação entre as bandas de valência e condução, e estas são formadas principalmente pelos orbitais P_z do átomo de Ga e d do átomo de As. Os valores obtidos com o método B3LYP utilizando a base 6-31 descrevem a formação de geometrias com propriedades semicondutoras superiores em relação aos fulerenos, cluster e nanopartículas de GaAs.

Espera-se que os resultados obtidos neste trabalho possam contribuir diretamente para o entendimento dos nanotubos de GaAs, bem como a variação de propriedades e estabilidade em função do tipo de plano cristalino utilizado para o enrolamento, pois esta nova geometria do GaAs é relatada na literatura como sendo a forma que se tem menos informações em relação a estrutura e propriedades.

Como perspectivas tem-se o estudo teórico destes nanotubos utilizando-se outras bases, e a avaliação da capacidade de interação destas geometrias com moléculas de H_2O , bem como a realização de dopagens com outros elementos químicos.

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDICHE, A.; ABID, H.; RIANE, R.; BOUAZA, A. Structural and electronic properties of zinc blend GaAs_{1-x}Bix solid solutions. *Physica B*. v. 405, p. 2311-2316, 2010.

ADAMS, F. C.; BARBANTE, C. Nanoscience, nanotechnology and spectrometry. *Spectrochimica Acta B: Atomic Spectroscopy*. v. 86, p. 3 – 13, 2013.

AFZAL, N.; DEVARAJAN, M.; IBRAHIM, K. Structural and surface characterization of magnetron sputtered In_{1-x}Al_xN films grown on GaAs substrates. v. 154, p. 12-16, 2015.

ANSARI, R.; MIRNEZHAD, M.; SADEGHI, F. Elastic properties of chiral carbon nanotubes under oxygen adsorption. *Physica E*. v. 70, p. 129-134, 2015.

ARNALDI, S.; TYSHENKO, M. G. Nanotech traveling abroad: The international dimension of nanotechnology as changing concept - A guest editorial. *Technology in Society*. v. 37, p. 1 – 3, 2014.

BARRON, A. R. Properties of gallium arsenide. In:____. *Chemistry of electronic materials*. Houston, Texas: Rice University. 2011, p. 85 – 90.

BATISTA, V. S.; GRIMME, S.; REIHER, M. Recent progress in theoretical and computational chemistry. *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*. v. 12, n. 17, p. 3043 – 3044, 2011.

BENGUEDIAB, S.; TOUNSI, A.; ZIDOUR, M.; SEMMAH, A. Chirality and scale effects on mechanical buckling properties of zigzag double-walled carbon nanotubes. *Composites B*. v. 57, p. 21-24, 2014.

BOLAND, J. L.; BOJ, S. C.; PARKINSON, P.; TUTUNCUOGLU, G.; MATTEINI, F.; RUFFER, D.; CASADEI, A.; AMADUZZI, F.; JABEEN, F.; DAVIES, C. L.; JOYCE, H. J.; HERZ, L. M.; FONTCUBERTA, A.;

JOHNSTON, M. B. Modulation doping of GaAs/AlGaAs core-shell nanowires with effective defect passivation and high electron mobility. *Nano Letters*. v. 15, n. 02, p. 1336-1342, 2015.

BUSSONE, G.; EBERWEIN, S. H.; DIMAKIS, E.; BIERMANN, A.; CARBONE, D.; TAHRAOUI, A.; GEELHAAR, L.; BOLIVAR, P. H.; SCHULLI, T. U.; PIETSCH, U. Correlation of electrical and structural properties of single As-grown GaAs nanowires on Si (1 1 1) substrates. *Nano Letters*. v. 15, n. 2, p. 981-989, 2015.

CANCINO, J.; MARANGONI, V. S.; ZUCOLOTTO, V. Nanotecnologia em medicina: Aspectos fundamentais e principais preocupações. *Química Nova*. v. 37, n. 3, p. 521-526, 2014.

CANCINO, J.; MARANGONI, V. S.; ZUCOLOTTO, V. Nanotecnologia em medicina: Aspectos fundamentais e principais preocupações. *Química Nova*. v. 37, n. 3, p. 521 – 526, 2014.

CHANDIRAMOULI, R. A first-principles study of transport properties of a gallium arsenide nanoribbon-based molecular device. *Material Science in Semiconductor Processing*. v. 35, p. 109-114, 2015.

CHEN, H. W.; CHENG, H. C. Molecular modeling and simulation of physical properties and behavior of low-dimensional carbon allotropes. In: _____. Trends in Nanoscale Mechanics: Mechanics of carbon nanotubes, grapheme, nanocompósitos, and molecular dynamics. Heidelberg: New York, 2014, p. 80-82.

CHEN, M.; DING, Y.; WU, W. Formation of pure GaAs nanotubes driven by surface stress imbalance. *Journal of Applied Physics*, v. 113, n. 23, 2013.

COLLEONI, D.; MICELI, G.; PASQUARELLO, A. Origin of fermi-level pinning at GaAs surfaces and interfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*. v. 26, n. 49, 2014

- COSTA, R. J. Estudo Teórico de Nanotubos Singlewalls e Doublewalls de Carbetto de Silício. 2012. 156 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares). Universidade Estadual de Goiás, 2012.
- DEBNATH, S.; CHERIAN, R.; MAHADEVAN, P. The role passivants on the stoichiometry of CdSe and GaAs nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*. v. 117, n. 42, p. 21981 – 21987, 2013.
- DEWAR, M. J. S.; ZOEBISCH, E. G.; HEALY, E. F.; STEWART, J. J. P. AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model. *Journal of American Chemical Society*. v. 107, n. 13, p. 3902-3909, 1985.
- DONKOR, E. Semiconductors: Advanced Eletronic and Photonic Material and Devices . v. 1. Los Angeles, Academic Press, p. 86, 2001.
- EISBERG, R.; RESNICK, R. Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas. 35.ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 1979, p. 171.
- ELYUKHIN, V. A. Nanoscale order in GaAs: (B, Sb). *Physica E*. v. 43, p. 1874-1877, 2011.
- FAVATA, A.; GUIDUGLI, P. P. A new CNT-oriented shell theory. *European Journal of Mechanics A/Solids*. v. 35, p. 75-96, 2012.
- FAVATA, A.; GUIDUGLI, P. P. A shell theory for chiral single-wall carbon nanotubes. *European Journal of Mechanics A/Solids*. v. 45, p. 198-210, 2014.
- FONSECA, P. F. C.; PEREIRA, T. S. The governance of nanotechnology in the Brazilian context: Entangling approaches. *Technology in Society*. v. 37, p. 16-27, 2014.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, . R.; J. A. Montgomery, J.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J.

B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian 03 (Rev. D1) Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, 2004.

GAJEWICK, A.; RASULEV, B.; DINADAYALANE, T. C.; URBASZEK, P.; PUZIN, T.; LESZCZYNSKA, D.; LESZCZYNSKI, J. Advancing risk assessment of engineered nanomaterials: Application of computational approaches. *Advanced Drug Delivery Reviews*. v. 64, p. 1663 – 1693, 2012.

GHOSH, C.; PAL, S.; GOSWAMI, B.; SARKAR, P. Theoretical study of the electronic structure of GaAs nanotubes. *The Journal Physical Chemistry C*. v. 111, n. 33, p. 12284-12288, 2007.

GOLDBERG, J.; FAN, R.; YANG, P. Inorganic nanotubes: A novel platform for nanofluidics. *Accounts of Chemical Research*. v. 39, n.4, p. 239-248, 2006.

GOULART, L. A.; MORAES, F. C.; MASCARO, L. H. Influence of the different carbon nanotubes on the development of electrochemical sensors for bisphenol A. *Material Science and Engineering: C*. v. 58, 768-773, 2016.

GREEF, N.; ZHANG, L.; MAGREZ, A.; FORRÓ, L.; LOCQUT, J.; VERPOEST, I.; SEO, J. W. Direct growth of carbon nanotubes on carbon fibers: Effect of the CVD parameters on the degradation of mechanical properties of carbon fibers. *Diamond and Related Materials*. v. 51, p. 39-48, 2015.

GUO, Y.; XU, K.; WU, C.; ZHAO, J.; XIE, J. Surface chemical-modification for engineering

HANFORD, C. E.; DEAN, M.; SPENCE, M.; HENCHION, M.; ELLIOTT, C. T.; CAMPBELL, C. Awareness and attitudes toward the emerging use of nanotechnology in the agri-food sector. *Food Control*. v. 57, p. 24 – 34, 2015.

HANUS, M. J.; HARRIS, A. T. Nanotechnology innovations for the construction industry. *Progress in Material Science*. v. 58. p. 1058. 2013.

HASEGAWA, H.; AKAZAWA, M. Surface passivation technology for III–V semiconductor nanoelectronics. *Applied Surface Science*. v. 255, p. 628-632, 2008.

HEHRE, W. J. *A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations*. Irvine: United States of American. Wavefunction. 2003, 816p.

HERBEST, M. H.; MÂCEDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: Tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. *Química Nova*. v. 27, p. 986-992, 2004.

HOFFMANN, R. *Solids and surfaces: A chemistry view of bonding in extended structures*. New York. WILEY-VHC. 1988, 137p.

HUSSEIN, A. K. Applications of nanotechnology in renewable energies: A comprehensive overview and understanding. *Renewable and Sustainable Energies Review*. v. 42, p. 460 – 476, 2015.

HUSSEIN, A. K. Applications of nanotechnology in renewable energies: A comprehensive overview and understanding. *Renewable and Sustainable Energies Review*. v. 42, p. 460 – 476, 2015.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. v. 354, p. 56 – 57, 1991.

JOYCE, H.; QIANG, G.; TANA, H. H.; JAGADISHA, C.; KIMB, Y.; ZOUC, J.; SMITHD, L. M.; JACKSOND, H.; YARRISON-RICEE, J, M.; PARKINSONF, P.; JOHNSTONF, M. B. III–V semiconductor nanowires for optoelectronic device applications. *Progress in Quantum Electronics*. v. 35, p. 23-75, 2011.

KARAMAMIS, P.; POUCHAN, C.; WEATHERFORD, C. A.; GUTSEV, G. L. Evolution of properties in prolate $(\text{GaAs})_n$ clusters. *The Journal of Physical Chemistry C*. v. 115, n.1, p. 97 - 107, 2011.

KARKARE, S.; BOULET, L. Ab initio studies of Cs on GaAs (1 0 0) and (1 1 0) surfaces. *Physical Review B*. v. 91, n.3, 2015.

KLEYN, D.; YANG, YU.; YE, D. HOMO-LUMO gaps for sub-graphenic and sub-buckytubic species. *The Royal Society*. v. 471, n. 2180, 2015.

KUBO, M.; ANDO, M.; SAKAHARA, S.; JUNG, C.; SEKI, K.; KUSAGAYA, T.; ENDOU, A.; TAKAMI, S.; IMAMURA, A.; MIYAMOTO, A. Development of tight-binding, chemical-reaction-dynamics simulator for combinatorial computational chemistry. *Applied Surface Science*. v. 223, p. 188-195, 2004.

KUSKU, S. I.; BERBER, S. Stability of $\text{Ga}_x\text{As}_{x+4}$ gallium arsenide fullerenes. *Physical Review B*. v. 79, 2009.

LARRY, J. F. Nanotechnology: What is it and why is small so big? *Nanotechnology and Healthcare*. v. 45, n. 5, p. 449 – 456, 2010.

LAWAL, A. T. Synthesis and utilization of carbon nanotubes for fabrication of electrochemical biosensors. *Material Research Bulletin*. v. 73, p. 308-350, 2016.

LEE, G.; YOON, Y. G.; Atomic structures of a monolayer of AlAs, GaAs, and InAs on Si (1 1 1). *Journal of the Korean Physical Society*. v. 57, n. 2, p. 251-254, 2010.

LEWARS, E. *Computational chemistry: Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*. Boston: New York. Kluwer Academic Publishers. 2004, 482p.

LLAHI, S.; SAIDI, F.; HAMILA, R.; YACOUBI, N.; MAAREF, H.; AUVRAY, L. Shift of the gap energy and thermal conductivity in BGaAs/GaAs alloys. *Physica B: Condensed Matter*. v. 15, p. 105-109, 2013.

- LU, Q. L.; MENG, J. W.; SONG, W. J.; MU, W. Y.; WAN, J. G. Stuffing enhances the stability of medium-sized (GaAs)_n clusters. *The Journal of Physical Chemistry C*. v. 117, n.24, p. 12835-12840, 2013.
- MA, D.; CHEN, X.; QIAO, H.; SHI, W.; LI, E. The roles of the temperature on the structural and electronic properties of deep-level V_{As} V_{Ga} defects in gallium arsenide. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 637, p. 16-19, 2015.
- MANGEMATIN, V.; WALSH, S. The future of nanotechnologies. *Technovation*. v. 32, p. 157-160, 2012.
- MANGLA, O; ROY, S. A study on aberrations in energy band gap of quantum confined gallium arsenide spherical nanoparticles. *Materials Letters*. v. 143, p. 48 - 50, 2015.
- MCCOY, A. B.; SCUSERIA, G. E. Developments in theoretical chemistry. *The Journal of Physical Chemistry A*. v. 118, n. 10, p. 1759 – 1760, 2014.
- MIGUEL, J. E. R.; GLADYS, C. J.; CESAR, O. L. Computational calculation of the electronic and magnetic properties of 1x1-MN/GaN (M=V, Cr and Mn) multilayers. *International Journal of Physical Sciences*. v. 9, n. 24, p. 538-544, 2014.
- MOLL, N.; KLEY, A.; PEHLKE, E.; SCHEFFLER, M. The GaAs equilibrium crystal shape from firsts-principles. *Physical Review B*. v. 54, p. 8848 – 8861, 2008.
- MURRI, R.; PINTO, N. Semiconductor and Superconductor Thin Films. v. 4. Los Angeles, Academic Press, p. 369-370, 2002.
- NAGARANJAN, V; CHANDIRAMOULI, R. Effect on the structural stability and electronic properties of impurity substituted sodium selenide nanostructures: A quantum chemical study. *International Journal of ChemTech Research*. v. 6, n. 4, p. 2240-2246, 2014.

- NAVAMATHAVA, R.; ARIVUOLI, D.; ATTOLINI, G.; PELOSI, C.; CHOI, C, K. Mechanical properties of some binary, ternary and quaternary III–V compound semiconductor alloys. *Physica B*. v. 392, p. 51-57, 2007.
- NOEL, M. O. B.; TENDERHOLT, A. L.; LANGNER, K. M. Cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms. *Journal of Computational Chemistry*. v. 29, n. 05, p. 839-845, 2008.
- PADILHA, A, F. Estrutura cristalina. In:____. *Materiais de engenharia: Microestrutura e propriedades*. Curitiba – PR: Hemus. 2000, p. 59 – 76.
- PUSEP, Y. A.; ARAKAKI, H.; SOUZA, C. A.; RODRIGUES, A. D.; HAAPAMAKI, C. M.; LAPIERRE, R. R. Crystal structure and optical characterization of heterostructured GaAs/AlGaAs/GaAs nanowires. *Journal of Applied Physics*. v. 113, p. 164311 – 164314, 2013.
- RAMACHANDRAN, K. I.; DEEPA, G.; NAMBOORI, K. *Computational chemistry and molecular modeling*. London: Heidelberg. Springer. 2008. 405p.
- RAO, C. N. R.; NATH, M. Inorganic nanotubes. *Dalton transactions*. v. 01, p. 1-24, 2003.
- RATHI, P.; SIKDER, S.; ADHIKARI, J. Structural characterization of III–V zinc blende compound semiconductors using Monte Carlo simulations. *Computational Material Science*. v. 65, p. 122-126, 2012.
- REMSKAR, M. Inorganic nanotubes. *Advanced Materials*. v. 16, n. 17, p. 1497-1504, 2004.
- ROGER, D. W. *Computational chemistry using the PC*. 3ed. Hoboken: New Jersey. John Wiley & Sons. 2003. 363p.
- ROMERO, J. G. V.; LUENGO, C. A.; HUBER, J. G.; ROSOLEN, J. M.; Síntese de nanotubos de carbono de parede simples por sublimação de grafite em atmosfera de hélio. *Química Nova*. v. 25, p. 59-61, 2002.

RONDINELLI, J. M.; KIOUPAKIS, E. Predicting and designing optical properties of inorganic materials. *Annual Review of Materials Research*. v. 45, p. 491-518, 2015.

ROTHSCHILD, A.; LOAN, J. S.; TENNE, R. Growth of WS₂ nanotubes phases. *Journal American Chemical Society*. v. 122, p. 5169-5179, 2000.

SAAD, A.; VELICHKO, O. I. Simulation of silicon diffusion in GaAs. *Physica B*. v. 406, p. 1065-1069, 2011.

SAAVEDRA, M.; BULJAN, A.; MUNOZ, M. Theoretical study of methanethiol adsorbed on GaAs (100) surface. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. v. 906, p.72-77, 2009.

SAHOO, S. K.; PARVEEN, S.; PANDA, J. J. The present and future of nanotechnology in human health care. *Nanomedicine*. v. 3, p. 20-31, 2007.

SAVOLAINEN, K.; PYLKKANEN, L.; NORPPA, H.; FALCK, G.; LINDBERG, H.; TUOMI, T.; VIPPOLA, M.; ALENIUS, H.; HAMERI, K.; KOIVISTO, J.; BROUWER, D.; MARK, D.; BARD, D.; BERGES, M.; JANKOWSKA, E.; POSNIAK, M.; FARMER, P.; SINGH, R.; KROMBACH, F.; BIHARI, P.; KASPER, G.; SEIPENBUSCH, M. Nanotechnologies, engineered nanomaterials and occupational health and safety: A review. *Safety science*. v. 48, p. 957 – 963, 2010.

SMITH, A. R. Bulk Materials: Synthesis and Purification of bulk semiconductors. In: LAUTH, J.; STRUPEIT, T.; KORNOWSKI, A.; WELLER, H. A transmetalation route for colloidal GaAs nanocrystals and additional iii–v semiconductor materials. *Chemistry of Materials*. v. 25, n.8, p. 1377 – 1383, 2013.

SOLDANO, C. Hybrid metal-based carbon nanotubes: Novel platform for multifunctional applications. *Progress in Material Science*. v. 69, p. 183-212, 2015.

STEIAUF, D.; KIOUPAKIS, E.; WALLE, C. G. V. Auger recombination in GaAs from first principle. *Acs Photonics*. n.1, p. 643 - 646, 2014.

Stewart, J. J. P. MOPAC2012, Stewart Computational Chemistry.

STEWART, J. J. P. Optimization of parameters of semiempirical methods. *Journal of Computational Chemistry*. v. 10, n. 02, p. 209-220, 1989.

SUN, W.; WANG, X.; SUN, Z.; LEI, Q. First-principles electronic structure study of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ nanotubes and InAs/GaAs nanotube superlattices. *Superlattices and Microstructures*. v. 60, p. 29-39, 2013.

SYUM, Z.; WOLDEGHEBRIEL, H. The structure and electronic properties of $(\text{GaAs})_n$ and Al/In-doped $(\text{GaAs})_n$ ($n=2-20$) clusters. 2014. *Computational and Theoretical Chemistry*. v. 1048, p. 7-17, 2014.

TENNE, R.; REDLICH, M. Recent progress in the research of inorganic fullerene-like nanoparticles and inorganic nanotubes. *Chemical Society Reviews*. v. 39, p. 1423-1434, 2010.

TENNE, R.; SEIFERT, G. Recent progress in the study of inorganic nanotubes and fullerene-like structures. *Annual Reviews Mater.* v. 39, p. 387-413, 2009.

the intrinsic physical properties of inorganic two-dimensional nanomaterials. *Chemical Society Reviews*. v. 44, p. 637-646, 2015.

THIEL, W. Theoretical chemistry: Quo vadis?. *Angewandte Chemie*. v. 50, n. 40, p. 9216 - 9217, 2011.

TONG, C.; ZHANG, H.; ZHANG, Y.; LIU, H. LIU, L. New manifold two-dimensional single-layer structures of zinc-blende compounds. *Journal of Materials Chemistry A*. v. 42, p. 17971 - 17978, 2014.

VALENCIA, J. R. S.; DIENEL, T.; GRONING, O.; SHORUBALKO, I.; MUELLER, A.; JANSEN, M.; AMSHAROV, K.; RUFFIEUX, P.; FASEL, R. Controlled synthesis of single-chirality carbon nanotubes. *Nature*. v. 512, p. 61-64, 2014.

WANG, D.; SU, J.; WU, J.; LI, J.; CHAI, Z. Advances in computational actinide chemistry in China. *Radiochimica Acta*. v. 12, p. 12-25, 2014.

WANG, W.; LEE, G.; HUANG, M.; WALLACE, R. M.; CHO, K. First principle study of GaAs (0 0 1) – $\beta 2(2 \times 4)$ surface oxidation and passivation with H, Cl, S, F and GaO. *Journal of Applied Physics*. v. 107, n. 10, p. 103710 – 103720, 2010.

WHEI, Y.; LING, X.; ZOU, L.; LAI, D.; LU, H.; XU, Y. A facile approach toward preparation of sulfonated multi-walled carbon nanotubes and their dispersibility in various solvents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v. 482, p. 507-513, 2015.

YANG, F.; WANG, X.; ZHANG, D.; YANG, J.; LUO, D.; XU, Z.; WEI, J.; WANG, J. Q.; XU, Z.; PENG, F.; LI, X.; LI, R.; LI, Y.; BAI, X.; DING, F.; LI, Y. Chirality-specific growth of single-walled carbon nanotubes on solid alloy catalysts. *Nature*. v. 510, p. 522-524, 2014.

YI, H.; LEE, S.; KIM, H. Geometry and core-level shifts of Li/GaAs (1 1 0) surface. *Journal of Applied Physics*. v. 42, p. 495 – 498, 2003.

ZAARI, H.; BOUJNAH, M.; LABRIM, H.; KHALIL, B.; BENYOUSSEF, A.; KENZ, A. E.; Electronic structure and magnetic properties of doped GaAs (zinc blende) with double impurities and defects. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. v. 26, n.9, p. 2961 – 2967, 2013.

ZAMOLO, V. A.; VAZQUEZ, E.; PRATO, M. Carbon nanotubes: Synthesis, structure, functionalization and characterization. *Current Chemistry*. v. 350, p. 65-109, 2014.

ZAO, J. C. M.; LI, Y.; LIANG, J.; FAN, S.; CHEN, S. Preparation of graphene oxide/multiwalled carbon nanotubes 3D flexible architecture for robust biosensing application. *Ceramic International*. v. 41, n.10, p. 15241-15245, 2015.

ZENG, H. C. Nanotechnology for emerging applications. *Chemical Engineering*. v. 1, p. 89-90, 2012.

ZHOU, H.; LAI, L.; DU, Y.; ZHANG, L.; ZHU, L. Fabrication of microstructures on GaAs with pulsed electrochemical wet stamping. *Electrochimica Acta*. v. 111, p. 680-684, 2013.

ZIANE, M. I.; BENSaad, Z.; OUAHRANI, T.; BENNACER, H. First principles study of structural, electronic and optical properties of indium gallium nitride arsenide lattice matched to gallium arsenide. *Material Science in Semiconductor Processing*. v. 30, p. 181-196, 2015.

APÊNDICE A – Algoritmos desenvolvidos para construção dos planos cristalinos, nanotubos e coleta do Gap

```
#!/bin/bash
#shell para construção do plano cristalino (1 0 0)
#Anápolis, 26/11/2014
#Mestrado em Ciências Moleculares
#Mestrando:Júnio César Fonseca Silva
#Orientador: Prof. Dr. José Divino dos Santos

a=$1
b=$2      #a,b e c são os parâmetros de rede da célula unitária
c=$3
nu=$4     #número de repetições da unidade básica na horizontal
nn=$5     #número de repetições da unidade básica na vertical
arq=$6    #coordenadas cartesianas da unidade básica

rm -f plano-temp

dado=${arq}

dyh=` echo "scale=5; ${b}"|bc -l ` #distância de repetição na horizontal
dyv=` echo "scale=5; ${b}/2"|bc -l ` #distância de repetição na vertical
dzv=` echo "scale=5; ${c}/2"|bc -l `
nl=` wc -l ${dado}|awk '{print $1}' ` #número de linhas do arquivo
nat=` echo "scale=0; 4*${nu}*${nn}"|bc -l ` #número total de átomos
nome=plano-100-n${nu}-m${nn} #nome do arquivo gerado
#echo "${nat}" > ${nome}.mol #cabeçalho para visualização no molder
#echo " " >> ${nome}.mol

inc=0.000001

v=(` head -1 ${dado}|tail -1 `) #notação vetorial para leitura dos dados
at1c=${v[0]} x1c=${v[1]}; y1c=${v[2]}; z1c=${v[3]}
x1=${x1c}; y1=${y1c}; z1=${z1c}

v=(` head -2 ${dado}|tail -1 `) #notação vetorial para leitura dos dados
at2c=${v[0]} x2c=${v[1]}; y2c=${v[2]}; z2c=${v[3]}
x2=${x2c}; y2=${y2c}; z2=${z2c}

v=(` head -3 ${dado}|tail -1 `) #notação vetorial para leitura dos dados
at3c=${v[0]} x3c=${v[1]}; y3c=${v[2]}; z3c=${v[3]}
x3=${x3c}; y3=${y3c}; z3=${z3c}
```

```
v=(` head -4 ${dado}|tail -1 `) #notação vetorial para leitura dos dados
at4c=${v[0]} x4c=${v[1]}; y4c=${v[2]}; z4c=${v[3]}
x4=${x4c}; y4=${y4c}; z4=${z4c}
```

```
j=1 #contador para translação na vertical
while [ ${j} -le ${nn} ]
do
```

```
    i=1 #contador para translação na horizontal
    while [ ${i} -le ${nu} ]
    do
```

```
        echo " ${at1c}    ${x1}    ${y1}    ${z1} " >> ${nome}.mol
        echo " ${at2c}    ${x2}    ${y2}    ${z2} " >> ${nome}.mol
        echo " ${at3c}    ${x3}    ${y3}    ${z3} " >> ${nome}.mol
        echo " ${at4c}    ${x4}    ${y4}    ${z4} " >> ${nome}.mol
```

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

```
            x1=` echo "scale=5; ${x1} "|bc -l `
            y1=` echo "scale=5; ${y1} + ${dyh}"|bc -l `
            z1=` echo "scale=5; ${z1} "|bc -l `
```

```
            x2=` echo "scale=5; ${x2} "|bc -l `
            y2=` echo "scale=5; ${y2} + ${dyh}"|bc -l `
            z2=` echo "scale=5; ${z2} "|bc -l `
```

```
            x3=` echo "scale=5; ${x3} "|bc -l `
            y3=` echo "scale=5; ${y3} + ${dyh}"|bc -l `
            z3=` echo "scale=5; ${z3} "|bc -l `
```

```
            x4=` echo "scale=5; ${x4} "|bc -l `
            y4=` echo "scale=5; ${y4} + ${dyh}"|bc -l `
            z4=` echo "scale=5; ${z4} "|bc -l `
```

```
done
```

```
            x1=` echo "scale=5; ${x1c} "|bc -l `
            y1=` echo "scale=5; ${y1c} + ${j}*${dyv}"|bc -l `
            z1=` echo "scale=5; ${z1c} + ${j}*${dzv}"|bc -l `
```

```
            x2=` echo "scale=5; ${x2c} "|bc -l `
            y2=` echo "scale=5; ${y2c} + ${j}*${dyv}"|bc -l `
            z2=` echo "scale=5; ${z2c} + ${j}*${dzv}"|bc -l `
```

```
            x3=` echo "scale=5; ${x3c} "|bc -l `
            y3=` echo "scale=5; ${y3c} + ${j}*${dyv}"|bc -l `
            z3=` echo "scale=5; ${z3c} + ${j}*${dzv}"|bc -l `
```

```

x4=` echo "scale=5; ${x4c} "|bc -l `
y4=` echo "scale=5; ${y4c} + ${j} * ${dyv} "|bc -l `
z4=` echo "scale=5; ${z4c} + ${j} * ${dzv} "|bc -l `

j=` expr ${j} + 1 `

done

cat -n ${nome}.mol >> plano-temp #redirecionamento para leitura no shell de filtragem

rm -f apagar-atomos; rm -f arq-filtrado; rm -f del-atomos

#!/bin/bash
#shell para construção do plano cristalino (1 1 0)
#Anápolis, 05/12/2014
#Mestrado em Ciências Moleculares
#Mestrando: Júnio César Fonseca Silva
#Orientador: Prof. Dr. José Divino dos Santos

a=$1   ###parâmetros de rede (a, b, c)
b=$2
c=$3
n1=$4  ###quantidade de níveis
n2=$5  ###quantidade de átomos por nível

nat=` echo "scale=4; ${n1} * 4 * ${n2} "|bc -l `; #numero de átomos

nome=plano-110-GaAs-n${n1}-m${n2}

echo " ${nat} " > ${nome}.mol
echo " ${n1}   ${n2}   " >> ${nome}.mol

k=0.00001

x1=` echo "scale=4; 1 * ${a} + ${k} "|bc -l `; y1=` echo "scale=4; 0 * ${b} + ${k} "|bc -l `; z1=`
echo "scale=4; 0 * ${c} + ${k} "|bc -l `; #coordenada Ga1 base
x1n=` echo "scale=4; 1 * ${a} + ${k} "|bc -l `; y1n=` echo "scale=4; (1/2) * ${b} "|bc -l `; z1n=`
echo "scale=4; (1/2) * ${c} + ${k} "|bc -l `; #coordenada Ga1 primeiro nivel

x2=` echo "scale=4; ${a} * (3/4) + ${k} "|bc -l `; y2=` echo "scale=4; ${b} * (1/4) + ${k} "|bc -l `;
z2=` echo "scale=4; ${c} * (1/4) + ${k} "|bc -l `; #coordenada As1 base
x2n=` echo "scale=4; ${a} * (5/4) + ${k} "|bc -l `; y2n=` echo "scale=4; ${b} * (1/4) + ${k} "|bc -
l `; z2n=` echo "scale=4; ${c} * (3/4) + ${k} "|bc -l `; #coordenada As1 primeiro nivel

da1=` echo "scale=4; ${a} * (-1/2) "|bc -l `; db1=` echo "scale=4; ${b} * (1/2) "|bc -l `; dc1=` echo
"scale=4; ${c} * 0 "|bc -l `; #distância de variação 1

```

```

x1r=${x1}; y1r=${y1}; z1r=${z1}
x1rn=${x1n}; y1rn=${y1n}; z1rn=${z1n}
x2r=${x2}; y2r=${y2}; z2r=${z2}
x2rn=${x2n}; y2rn=${y2n}; z2rn=${z2n}

j=1
while [ ${j} -le ${n2} ]
do

    i=1
    while [ ${i} -le ${n1} ]
    do

        echo " Ga      ${x1}      ${y1}      ${z1} " >> ${nome}.mol
        echo " As      ${x2}      ${y2}      ${z2} " >> ${nome}.mol
        echo " Ga      ${x1n}     ${y1n}     ${z1n} " >> ${nome}.mol
        echo " As      ${x2n}     ${y2n}     ${z2n} " >> ${nome}.mol

        i=`expr ${i} + 1`

        x1=`echo "scale=4;${x1} + ${da1} "|bc -l`; y1=`echo "scale=4;${y1} + ${db1} "|bc -l`
        z1=`echo "scale=4;${z1} "|bc -l`; #coordenada Ga1 base
        x1n=`echo "scale=4;${x1n} + ${da1} "|bc -l`; y1n=`echo "scale=4;${y1n} + ${db1} "|bc -l`
        z1n=`echo "scale=4;${z1n} "|bc -l`; #coordenada Ga1 primeiro nivel
        x2=`echo "scale=4;${x2} + ${da1} "|bc -l`; y2=`echo "scale=4;${y2} + ${db1} "|bc -l`
        z2=`echo "scale=4;${z2} "|bc -l`; #coordenada Ga1 base
        x2n=`echo "scale=4;${x2n} + ${da1} "|bc -l`; y2n=`echo "scale=4;${y2n} + ${db1} "|bc -l`
        z2n=`echo "scale=4;${z2n} "|bc -l`; #coordenada Ga1 primeiro nivel

    done

    dc1=`echo "scale=4;${j}*${c} "|bc -l`; #distância de variação 1

    x1=${x1r}; y1=${y1r}; z1=${z1r}
    x1n=${x1rn}; y1n=${y1rn}; z1n=${z1rn}
    x2=${x2r}; y2=${y2r}; z2=${z2r}
    x2n=${x2rn}; y2n=${y2rn}; z2n=${z2rn}

    z1=`echo "scale=4;${z1} + ${dc1} "|bc -l`
    z1n=`echo "scale=4;${z1n} + ${dc1} "|bc -l`
    z2=`echo "scale=4;${z2} + ${dc1} "|bc -l`
    z2n=`echo "scale=4;${z2n} + ${dc1} "|bc -l`

    j=`expr ${j} + 1`

done

```

```

#!/bin/bash
#shell para construção do plano cristalino (1 1 1)
#Anápolis, 12/07/2014
#Mestrado em Ciências Moleculares
#Mestrando:Júnio César Fonseca Silva
#Orientador: Prof. Dr. José Divino dos Santos

a=$1
b=$2      #a,b e c são os parâmetros de rede da célula unitária
c=$3
nu=$4     #número de repetições da unidade básica na horizontal
nn=$5     #número de repetições da unidade básica na vertical
arq=$6    #coordenadas cartesianas da unidade básica

dado=${arq}

dxd=` echo "scale=5; -(${a})"|bc -l ` #distâncias para crescimento na diagonal
dyd=` echo "scale=5; ${b}"|bc -l `
dzd=` echo "scale=5; ${c}*0"|bc -l `

dzv=` echo "scale=5;${c}/2"|bc -l `
#echo ${dzv}

#echo "${dx} ${dy} ${dz}"

nl=` wc -l ${dado}|awk '{print $1}' ` #número de linhas do arquivo

nat=` echo "scale=0;${nl}*${nu}*${nn}"|bc -l ` #número total de átomos

nome=plano-111-n${nu}-m${nn}      #nome do arquivo gerado

echo "${nat}" > ${nome}.mol      #cabecalho para visualização no molder
echo " " >> ${nome}.mol

#nome1=plano-100-n${nu}-m${nn}-not      #nome do arquivo gerado

#echo "PM7 SHIFT1000 DEBUG LET T=1999999 +
#DUMP=250000 XYZ PL GEO-OK SINGLET CHARGE=0
#${nome1} PM7-SINGLET-c0" > ${nome1}.dat
#echo " " >> ${nome1}.dat

#nome2=plano-100-n${nu}-m${nn}-ot      #nome do arquivo gerado

#echo "PM7 SHIFT1000 DEBUG LET T=1999999 +
#DUMP=250000 XYZ PL GEO-OK SINGLET CHARGE=0
#${nome2} PM7-SINGLET-c0" > ${nome2}.dat
#echo " " >> ${nome2}.dat

```

```
inc=0.000001
```

```
v=(` head -1 ${dado}|tail -1 `) #notação vetorial para leitura dos dados
at1c=${v[0]} x1c=${v[1]}; y1c=${v[2]}; z1c=${v[3]}
x1=${x1c}; y1=${y1c}; z1=${z1c}
```

```
v=(` head -2 ${dado}|tail -1 `) #notação vetorial para leitura dos dados
at2c=${v[0]} x2c=${v[1]}; y2c=${v[2]}; z2c=${v[3]}
x2=${x2c}; y2=${y2c}; z2=${z2c}
```

```
v=(` head -3 ${dado}|tail -1 `) #notação vetorial para leitura dos dados
at3c=${v[0]} x3c=${v[1]}; y3c=${v[2]}; z3c=${v[3]}
x3=${x3c}; y3=${y3c}; z3=${z3c}
```

```
v=(` head -4 ${dado}|tail -1 `) #notação vetorial para leitura dos dados
at4c=${v[0]} x4c=${v[1]}; y4c=${v[2]}; z4c=${v[3]}
x4=${x4c}; y4=${y4c}; z4=${z4c}
```

```
j=1 #contador para translação na vertical
while [ ${j} -le ${nn} ]
do
```

```
    i=1 #contador para translação na diagonal
    while [ ${i} -le ${nu} ]
    do
```

```
        echo " Ga    ${x1}    ${y1}    ${z1} " >> ${nome}.mol
        echo " As    ${x2}    ${y2}    ${z2} " >> ${nome}.mol
        echo " Ga    ${x3}    ${y3}    ${z3} " >> ${nome}.mol
        echo " As    ${x4}    ${y4}    ${z4} " >> ${nome}.mol
```

```
#    echo " Ga    ${x1} 0  ${y1} 0  ${z1} 0" >> ${nome1}.mol
#    echo " As    ${x2} 0  ${y2} 0  ${z2} 0" >> ${nome1}.mol
#    echo " Ga    ${x3} 0  ${y3} 0  ${z3} 0" >> ${nome1}.mol
#    echo " As    ${x4} 0  ${y4} 0  ${z4} 0" >> ${nome1}.mol
```

```
#    echo " Ga    ${x1} 1  ${y1} 1  ${z1} 1" >> ${nome2}.mol
#    echo " As    ${x2} 1  ${y2} 1  ${z2} 1" >> ${nome2}.mol
#    echo " Ga    ${x3} 1  ${y3} 1  ${z3} 1" >> ${nome2}.mol
#    echo " As    ${x4} 1  ${y4} 1  ${z4} 1" >> ${nome2}.mol
```

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

```
        x1=` echo "scale=5; ${x1} + ${dxd} "|bc -l `
        y1=` echo "scale=5; ${y1} + ${dyd} "|bc -l `
        z1=` echo "scale=5; ${z1} "|bc -l `
```

```
x2=` echo "scale=5; ${x2} + ${dxd} "|bc -l `
y2=` echo "scale=5; ${y2} + ${dyd} "|bc -l `
z2=` echo "scale=5; ${z2} "|bc -l `
```

```
x3=` echo "scale=5; ${x3} + ${dxd} "|bc -l `
y3=` echo "scale=5; ${y3} + ${dyd} "|bc -l `
z3=` echo "scale=5; ${z3} "|bc -l `
```

```
x4=` echo "scale=5; ${x4} + ${dxd} "|bc -l `
y4=` echo "scale=5; ${y4} + ${dyd} "|bc -l `
z4=` echo "scale=5; ${z4} "|bc -l `
```

done

```
x1=` echo "scale=5; ${x1c} + ${j}*(${dxd})/2"|bc -l `
y1=` echo "scale=5; ${y1c} "|bc -l `
z1=` echo "scale=5; ${z1c} + ${j}*${dzv} "|bc -l `
```

```
x2=` echo "scale=5; ${x2c} + ${j}*(${dxd})/2"|bc -l `
y2=` echo "scale=5; ${y2c} "|bc -l `
z2=` echo "scale=5; ${z2c} + ${j}*${dzv} "|bc -l `
```

```
x3=` echo "scale=5; ${x3c} + ${j}*(${dxd})/2"|bc -l `
y3=` echo "scale=5; ${y3c} "|bc -l `
z3=` echo "scale=5; ${z3c} + ${j}*${dzv} "|bc -l `
```

```
x4=` echo "scale=5; ${x4c} + ${j}*(${dxd})/2"|bc -l `
y4=` echo "scale=5; ${y4c} "|bc -l `
z4=` echo "scale=5; ${z4c} + ${j}*${dzv} "|bc -l `
```

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

done

```
#!/bin/bash
```

```
#conversão de coordenadas cartesianas em coordenadas polares para a criação dos nanotubos
```

```
#Anápolis, 12/07/2014
```

```
#Mestrado em Ciências Moleculares
```

```
#Mestrando:Júnio César Fonseca Silva
```

```
#Orientador: Prof. Dr. José Divino dos Santos
```

```
#Prof. Dr JD Santos, Júnio César, v.05, 14/05/2015
```

```
arq1=$1 #nome do arquivo sem extensao
```

```
nl1=` wc -l ${arq1}.mol| awk '{print $1}' ` #número de linhas
```

```
nat1=` echo " ${nl1} - 2"|bc -l ` #numero de átomos
```

```

max=-1000; may=-1000; maz=-1000 #valores maximos e minimos para serem em
comparaçãocom as coordenadas xyz
mex=1000; mey=1000; mez=1000
p=0.00001

```

```

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

```

```

i=3
while [ ${i} -le ${nl1} ]
do
x=` head -${i} ${arq1}.mol|tail -1|awk '{print $2}'`
y=` head -${i} ${arq1}.mol|tail -1|awk '{print $3}'`
z=` head -${i} ${arq1}.mol|tail -1|awk '{print $4}'`

```

```

maiorx=` echo " tmx=${x}; compx=${max}; if (tmx>compx) v=tmx else v=compx; v" >
temp; bc -l < temp `
menorx=` echo " tmx=${x}; compx=${mex}; if (tmx<compx) v=tmx else v=compx; v" >
temp; bc -l < temp `
maiory=` echo " tmy=${y}; compy=${may}; if (tmy>compy) v=tmy else v=compy; v" >
temp; bc -l < temp `
menory=` echo " tmy=${y}; compy=${mey}; if (tmy<compy) v=tmy else v=compy; v" >
temp; bc -l < temp `
maiorz=` echo " tmz=${z}; compz=${maz}; if (tmz>compz) v=tmz else v=compz; v" >
temp; bc -l < temp `
menorz=` echo " tmz=${z}; compz=${mez}; if (tmz<compz) v=tmz else v=compz; v" >
temp; bc -l < temp `

```

```

i=` expr ${i} + 1 `

```

```

max=${maiorx} #valores maximos e minimos das coordenadas xyz
mex=${menorx}
may=${maiory}
mey=${menory}
maz=${maiorz}
mez=${menorz}

```

```

done

```

```

p0=` head -4 ${arq1}.mol|tail -1|awk '{print $4}'`
p1=` head -5 ${arq1}.mol|tail -1|awk '{print $4}'`

```

```

in=` echo "scale=4;(${p1} - ${p0})"|bc -l`

```

```

pz=` echo "scale=4;((${maiory} - ${menory}) + ${in})"|bc -l`;

```

```

rz=` echo "scale=4;${pz}/(2*${pi})"|bc -l` ###perimetro para enrolamento entorno do eixo z
echo ${rz}

```

```
rmax=` echo "scale=4;${rz} + ${menorx} + ${in}/2"|bc -l ` #raio maximo p/n>=6
rmin=` echo "scale=4;${rz} - ${menorx}"|bc -l ` #raio maximo p/n>=6
```

```
nome=nano-${arq1}
echo "${nat1}"> ${nome}.mol
```

```
echo "    ">> ${nome}.mol
```

```
nome1=nano-ot-${arq1}
```

```
echo "PM7 SHIFT1000 DEBUG LET T=1999999 +
DUMP=250000 XYZ PL GEO-OK SINGLET CHARGE=0
${nome1}-PM7-SINGLET-c0" > ${nome1}.dat
```

```
echo "    " >> ${nome1}.dat
```

```
nome2=nano-not-${arq1}
```

```
echo "PM7 SHIFT1000 DEBUG LET T=1999999 +
DUMP=250000 XYZ PL GEO-OK SINGLET CHARGE=0
${nome2}-PM7-SINGLET-c0" > ${nome2}.dat
```

```
echo "    " >> ${nome2}.dat
```

```
i=3
```

```
while [ ${i} -le ${nl1} ]
do
```

```
at=` head -${i} ${arq1}.mol|tail -1|awk '{print $1}'`
x=` head -${i} ${arq1}.mol|tail -1|awk '{print $2}'`
y=` head -${i} ${arq1}.mol|tail -1|awk '{print $3}'`
z=` head -${i} ${arq1}.mol|tail -1|awk '{print $4}'`
```

```
xmax=` echo "scale=4;${rmax}*c((2*${pi}*${y})/${pz})"|bc -l `
ymax=` echo "scale=4;${rmax}*s((2*${pi}*${y})/${pz}) + 0.00001"|bc -l `
zi=${z}
```

```
echo "${at}    ${xmax}    ${ymax}    ${zi}" >> ${nome}.mol
echo "${at}    ${xmax}  0  ${ymax}  0  ${zi}  0" >> ${nome2}.dat
echo "${at}    ${xmax}  1  ${ymax}  1  ${zi}  1" >> ${nome1}.dat
```

```
i=` expr ${i} + 2 `
```

```
done
```

```

i=4
while [ ${i} -le ${nl1} ]
do

at=` head -${i} ${arq1}.mol|tail -1|awk '{print $1}'`
x=` head -${i} ${arq1}.mol|tail -1|awk '{print $2}'`
y=` head -${i} ${arq1}.mol|tail -1|awk '{print $3}'`
z=` head -${i} ${arq1}.mol|tail -1|awk '{print $4}'`

xmin=` echo "scale=4;${rmin}*c((2*${pi})*${y})/${pz})"|bc -l`
ymin=` echo "scale=4;${rmin}*s((2*${pi})*${y})/${pz}) + 0.00001"|bc -l`
zi=${z}

echo "${at}      ${xmin}      ${ymin}      ${zi}" >> ${nome}.mol
echo "${at}      ${xmin}  0  ${ymin}  0  ${zi}  0" >> ${nome2}.dat
echo "${at}      ${xmin}  1  ${ymin}  1  ${zi}  1" >> ${nome1}.dat

i=` expr ${i} + 2`

done

#!/bin/bash
#shell para coletar o Gap semi-empírico
#Anápolis. 26/03/2015
#Mestrado em Ciências Moleculares
#Mestrando: Júnio César Fonseca Silva
#Orientador: Prof. Dr. José Divino dos Santos

arq=$1      #arquivo sem extensão

n=` find ${arq}.out|cut -d- -f7|cut -dn -f2`
m=` find ${arq}.out|cut -d- -f8|cut -dm -f2|cut -d. -f1`

nlout=` grep -n "CARTESIAN COORDINATES" ${arq}.out|head -1|cut -d: -f1`; nlout=`
expr ${nlout} - 4`; nat=` head -${nlout} ${arq}.out|tail -1|awk '{print $1}'`
nniv=` echo "${nat}*4/2"|bc`

nl=` wc -l ${arq}.out|awk '{print $1}'`

inic=` grep -n "EIGENVALUES" ${arq}.out|cut -d: -f1`      #leitoe da linha onde se
encontra os ENGEINVALUES

```

```

inic1=` echo "${inic} + 1"|bc -l`          #inicio dos valores dos EIGENVALUES

fim=` grep -n "NET ATOMIC" ${arq}.out|cut -d: -f1`      #leitor da palavra chave que
finaliza os valores dos ENGEINVALUES

fim1=` echo "${fim} - 3"|bc -l`          #final dos valores dos EIGENVALUES

nl=` echo "(${fim1} - ${inic1}) + 1"|bc -l`      #número de linhas que o arquivo deve
copiar

head -${fim1} ${arq}.out|tail -${nl} > temp

nl1=` wc -l temp|awk '{print $1}'`

echo > eigen ; rm eigen

i=1
while [ ${i} -le ${nl1} ]
do

v=(` head -${i} temp|tail -1|awk '{print NR, NF, $0}'`)
lc=${v[1]}

j=1
while [ ${j} -le ${lc} ]
do

    head -${i} temp|tail -1|awk -v col="${j}" '{print $col}' >> eigen

j=` expr ${j} + 1 `

done

i=` expr ${i} + 1 `

done

Totalniv=` wc -l eigen|awk '{print $1}'`      #número total de níveis

nhomo=${nniv}
homo=` head -${nhomo} eigen|tail -1 `

nlumo=` echo "${nhomo} + 1"|bc `
lumo=` head -${nlumo} eigen|tail -1 `

```

```
homolumo=` echo "${lumo} - ${homo}"|bc -l`  
echo "${n}  ${m}  ${homolumo}" >> HOMO-LUMO-arquivos  
rm eigen; rm temp
```