



UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MOLECULARES

**ESTUDO TEÓRICO DE NANOTUBOS *SINGLEWALLS* E
DOUBLEWALLS DE CARBETO DE SILÍCIO**

ROGÉRIO JOSÉ DA COSTA

ANÁPOLIS – GOIÁS
2012

ROGÉRIO JOSÉ DA COSTA

**ESTUDO TEÓRICO DE NANOTUBOS *SINGLEWALLS* E
DOUBLEWALLS DE CARBETO DE SILÍCIO**

Dissertação apresentada ao corpo docente do Programa de Mestrado em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares – Área de concentração Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. José Divino dos Santos

ANÁPOLIS – GOIÁS
2012

ESTUDO TEÓRICO DE NANOTUBOS *SINGLEWALLS* E *DOUBLEWALLS* DE
CARBETO DE SILÍCIO

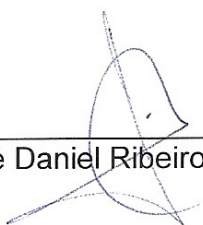
ROGÉRIO JOSÉ DA COSTA

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

Aprovada por:



Prof. Dr. José Divino dos Santos (UEG)



Prof. Dr. José Daniel Ribeiro de Campos (UEG)



Prof. Dr. João Batista Lopes Martins (UNB)

Este trabalho é dedicado à minha esposa Marisa pelo carinho, paciência e incentivo ao longo desta etapa e, acima de tudo, pelo amor que tem demonstrado.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me apresentar com a vida e proporcionar tantas maravilhas.

Ao Prof. Dr. José Divino dos Santos da UEG (Universidade Estadual de Goiás) pela aceitação como orientador deste trabalho, dedicação e paciência nos momentos em que foi procurado, pelo incentivo na busca por cumprimento de metas e, principalmente, na confiança a mim depositada.

Ao Prof. Dr. José Daniel Ribeiro de Campos da UEG pela aceitação em compor a banca examinadora, por suas sugestões e ideias propostas durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Renato Rosseto da UEG pela aceitação em compor a banca examinadora, pelas ideias e orientações no desenvolvimento desta etapa.

Ao Prof. Dr. João Batista Lopes Martins da UNB (Universidade de Brasília) pela gratificante recepção e aceitação em compor a banca examinadora.

À UEG pelo desenvolvimento do PMCM (Programa de Mestrado em Ciências Moleculares).

Ao Prof. Dr. Elson Longo da UFSCar (Universidade Federal de São Carlos) pela colaboração nos trabalhos e eventos em que participamos juntos.

Ao Prof. Dr. Carlton Anthony Taft do CBPF (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas) da UFRJ (Universidade Federal do Rio de Janeiro) pela contribuição nos trabalhos apresentados em eventos.

A todos os pesquisadores do PMCM da UnUCET (Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas) da UEG nas áreas teóricas e experimentais.

Aos integrantes da QMMol (Química de Materiais e Modelagem Molecular) na área de pesquisas teóricas em modelagem molecular aplicada a Nanotecnologia: Eduardo, Marcos, Gisley, Montales e aos recém-chegados Lorane, Gustavo e Gabriel.

E, principalmente, aos meus queridos pais e Irmãos que sempre me incentivam na busca do conhecimento.

“Os caminhos que conduzem o homem ao saber são tão
magníficos quanto o próprio saber”

Johannes Kepler – Astrônomo Alemão

CURRICULUM VITAE

Dados pessoais

Nome: Rogério José da Costa

Cidade: Anápolis

Estado: Goiás

País: Brasil

Nacionalidade: Brasileira

Endereço eletrônico: rogerquim@gmail.com; rogerbomber@hotmail.com

Telefone para contato: (62) 8168-4735

Formação acadêmica

- Graduação em Licenciatura em Química pela UEG em 04 de Agosto de 2009.
- Monitor da disciplina de Bioquímica II, orientado pela Prof^a. Dra. Valdirene Neves Monteiro, do curso de Licenciatura em Química 1º semestre de 2009.
- Monitor da disciplina de Química Analítica II, orientado pelo Prof. Dr. Marcelo Martins de Sena do curso de Licenciatura em Química 2º semestre de 2008.

Atuação Profissional

- CBMGO (Corpo de Bombeiros Militar do Estado de Goiás) desde 2001.

Cursos profissionalizantes e de aprendizagem

- Curso de inglês pela Up-Time Consultant no ano de 2011.
- Eletricidade predial e industrial pelo SENAI (Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial) no ano de 1991.

Participação em eventos

- XXXVIII QUITEL (Químicos Teóricos de expressão Latina), realizado na cidade de Natal-RN, no período de 02 a 07 de Dezembro de 2012.
- XVI SBQT (Simpósio Brasileiro de Química Teórica), realizado em Ouro Preto – MG, no período de 20 a 23 de Novembro de 2011.
- X Encontro da SBPMat (Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais), realizado na cidade de Gramado-RS, no período de 25 a 29 de Setembro de 2011.
- V Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação, realizada pela UEG, na cidade de Anápolis-GO, no período de 10 a 12 de Novembro de 2010.
- IX Encontro da SBPMat, realizado na cidade de Ouro Preto-MG, no período de 24 a 28 de Outubro de 2010.
- II SPNano (Simpósio Paulista de Nanotecnologia), realizado na cidade de Bauru-SP, no período de 29 a 30 de Julho de 2010.

- Semana da Química Integrada, realizada na UFG (Universidade Federal de Goiás), no período de 20 a 22 de Agosto de 2008.
- XIV ENEQ (Encontro Nacional de Ensino de Química), realizado na cidade de Curitiba-SC, no período de 21 a 24 de Julho de 2008.
- IV SEQUI (Semana de Química), realizada na UnUCET-UEG, no período de 02 a 06 de Junho de 2008.
- IV JECS (Jornada de Educação e Ciências Sociais) e I Encontro de Egressos do ISE (Instituto Superior de Educação) – “Profissão Professor na Contemporaneidade: Desafios e Perspectivas”, realizada na UniEvangélica, no período de 27 a 30 de Maio de 2008.
- II Semana da Química, realizada na UnUCET-UEG, no período de 06 a 08 de Junho de 2006.

Trabalhos publicados em eventos

- Costa, R. J.; Santos, J. D.; Taft, C. A.; Longo, E.; Martins, J. B. L. **“Theoretical Study of single-wall and double-wall silicon carbide nanotubes”** - XXXVIII QUITEL, 2012, Natal, RN.
- Costa, R. J.; Santos, J. D.; Lopes, J. B.; Taft, C. A.; Longo, E. **“Theoretical study of the interaction of gases on the surface of single-wall and double-wall SiC nanotubes”** – XI SBPMAT, 2012, Florianópolis, SC.
- Costa, R. J.; Santos, J. D.; Lopes, J. B.; Longo, E.; Vargas, M.R.; Brito, G.S.; Oliveira, M.B. **“Methodology of more stable structures of SiC and BN nanotubes using the semi-empirical AM1, B3LYP and Ab Initio HF methods”** – X SBPMAT, 2011, Gramado-RS.
- Costa, R. J.; Santos, J. D.; Lopes, J. B.; Taft, C. A.; Vargas, M. R.; Longo, E. **“Stabilities of Double-wall nanotubes of SiC and BN with semi-empirical AM1 and Ab Initio HF methods”** – X SBPMAT, 2011, Gramado-RS.
- Costa, R. J.; Santos, J. D.; Martins, J. B. L.; Taft, C. A.; Longo, E.; Vargas, M. **“Estudo Teórico de Nanotubos *Singlewalls* e *Multiwalls* de SiC e BN com métodos Semi-empíricos e *Ab Initio*”** – XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica – SBQT, 2011, Ouro Preto – MG.
- Costa, R. J.; Santos, J. D.; Lopes, J. B.; Taft, C. A.; Vargas, M. R.; Longo, E. **“Multiwall nanotubes of SiC, CC and BN”** – IX SBPMAT, 2010, Ouro Preto-Mg.
- Costa, R. J.; Santos, J. D.; Lopes, J. B.; Taft, C. A.; Vargas, M. R.; Longo, E. **“Estabilidade de nanoestruturas *multiwalls* na forma $[(XY)_{n_1}n_2n_3]_m$ ”** – II SPNANO, 2010, Baurú-SP.

RESUMO

ESTUDO TEÓRICO DE NANOTUBOS *SINGLEWALLS* E *DOUBLEWALLS* DE CARBETO DE SILÍCIO

O estudo de estruturas em escalas nanométricas tem contribuído para novas descobertas e no avanço da nanotecnologia. A aplicação e o entendimento das propriedades físicas e químicas destes novos materiais tem despertado o interesse em diversas áreas da ciência como Química, Física e Engenharias. Em 1991 estruturas cilíndricas formadas por tubos coaxiais, denominadas de nanotubos *multiwalls*, foram descobertas por Iijima e colaboradores e, desde então, tem impulsionado a busca pela síntese e o estudo teórico destas nanoestruturas. Este trabalho apresenta um estudo teórico com modelos de nanotubos de carbeto de silício formados por um único nanotubo, conhecidos como nanotubos *singlewalls* e por dois tubos coaxiais, conhecidos como nanotubos *doublewalls*, onde foram realizados diversos cálculos mecânico-quânticos com os métodos semi-empíricos AM1 e MNDO e os *ab initio* HF e B3LYP utilizando-se as funções de base 3-21G e 6-31G. Foram elaborados dezenas de algoritmos, em shell do linux, para obtenção dos modelos, auxílio no processo de otimizações, coleta e filtragem de resultados. Para a realização dos cálculos de energia, selecionou-se cem modelos *singlewalls*, sendo cinquenta deles na conformação *armchair* e os outros cinquenta na conformação *zigzag*. Entre os *doublewalls* selecionou-se vinte modelos entre *armchair* e *zigzag*. As análises dos resultados para os modelos *singlewalls* mostraram que os primeiros cálculos apresentaram regiões mais estáveis com a liberação alternada de distâncias e ângulos entre os átomos constituintes, contudo indicou regiões mais estáveis, encontradas após repetidos cálculos de energia. Análises de distâncias médias de ligação revelaram valores em torno de 1,70 Ångstrons no centro dos *singlewalls* e apresentou variações nas extremidades, onde observou-se o fechamento em uma das pontas do tubo e abertura na outra ponta consecutiva para os modelos *zigzag*, contudo para os *armchair* houve abertura em ambas as duas extremidades. As análises de variações de energia mostraram que houveram diminuições nos valores com o aumento das alturas e dos diâmetros. Na comparação de estabilidade entre *singlewalls armchair* e *singlewalls zigzag*, os *armchair* se mostraram mais estáveis. Nas análises de |HOMO-LUMO| observou-se variações, com as médias tendendo para regiões entre materiais isolantes e semicondutores. As coletas das cargas pontuais mostraram maiores oscilações nas extremidades e maior simetria para os modelos *armchair*. Os resultados das análises de variação de energia com os *doublewalls* mostraram-se semelhantes aos *singlewalls* onde houveram diminuições nos valores das variações com o aumento das alturas e diâmetros. As análises de estabilidades entre *singlewalls* e *doublewalls* mostraram que houve variações entre estes dois tipos de estruturas com valores tendendo a zero, indicando com isso a possibilidade de síntese de ambas estruturas.

Palavras chaves: nanotubos, *singlewalls*, *doublewalls*, carbeto de silício.

ABSTRACT

THEORETICAL STUDY OF SINGLEWALLS AND DOUBLEWALLS SILICON CARBIDE NANOTUBES

The study of nanoscale structures has contributed to new discoveries and advances in nanotechnology. The application and understanding of physical and chemical properties of these new materials has stimulated interest in the areas of science such as Chemistry, Physics and Engineering. In 1991 cylindrical structures formed by coaxial tubes, called multiwall nanotubes, were discovered by Iijima and colleagues since then, has driven the search for synthesis and theoretical study of these nanostructures. This work presents a theoretical study with silicon carbide nanotubes formed only by one nanotube, known as singlewalls nanotubes and by two coaxial tubes, known as doublewalls nanotubes being performed quantum-mechanical calculations using the semi-empirical methods AM1 and MNDO and ab initio HF and B3LYP with 3-21G and 6-31G basis functions. Dozens of algorithms were developed in linux shell to obtain the models, assistance in process optimization, data collection and filtering of results. To calculate energy were selected one hundred models singlewalls, being fifty in armchair conformation and fifty zigzag conformation and twenty models doublewalls armchair and zigzag. The analysis of results for models singlewalls showed that the first calculations showed more stable regions alternating with release of distances and angles between the constituent atoms, however, indicating more stable regions that were found after repeated energy calculations. Analysis of mean distances binding showed values around the center of singlewalls about 1.70 angstroms and showed variations at the ends was observed where the closure at one end and open at the other for the zigzag model, however for opening armchair was at both ends. Analysis of variance showed that energy decreased in value with increasing height and diameter. Comparing singlewalls armchair and zigzag, the armchair were more stable. Analyzes of |HOMO-LUMO| showed variations with the mean tending to regions between insulating and semiconductors materials. The collection of point charges showed larger fluctuations in the extremities and greater symmetry for models armchair. The results of the analyzes of variance of energy doublewalls were similar to singlewalls where there was a decrease in the amount of variations with increasing height and diameter. In the analysis of stability between singlewalls and doublewalls showed that there was variation between both structures with values tending to zero, indicating the possibility of synthesizing both.

Keywords: nanotubes, singlewalls, doublewalls, silicon carbide.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Å – Ångstrom = 10^{-10} m = 100 pm
ABO – Aproximação de Born-Oppenheimer
AM1 – *Austin Model 1*
CLOA – Combinação Linear de Orbitais Atômicos
 C_h – Representação do vetor quiral
CO – Monóxido de Carbono
CVD – *Chemical Vapor Deposition*
DFT – *Density Functional Theory*
eV – Elétron-Volts = 23,04 Kcal x mol⁻¹ = 96,48456 kJ x mol⁻¹
HF – Hartree-Fock, 1 Hartree = 27,2116 eV
HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*
HRTEM – *High Resolution Transmission Electron Microscopy*
LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*
LI = Ligação Inclinada
LR = Ligação Radial
meV = mil-eletron-volt ($1,6 \times 10^{-21}$)
MNDO – *Modified Neglect of Differential Overlap*
MWNTs – *Multiwalled Nanotubes*
MOPAC – *Molecular Orbital Package*
nm – Nanômetro = 10^{-9} m = 10 pm
OM – Orbital Molecular
PM3 – *Parametric Method 3*
PM6 – *Parametric Method 6*
SiC – Carbetto de Silício
SWNTs – *Singlewall Nanotubes*
SEM – *Scanning Electron Microscopy*
TEM – *Transmission Electron Microscopy*
°C – Grau Celsius

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Diagrama de fases do carbono. Adaptado de Keshri et al, 2009.....	25
Figura 2.2 – Imagem TEM de nanotubos de carbono singlewall (a) e multiwall (b)...	27
Figura 2.3 - Ilustração esquemática da síntese de nanotubos com o método de descargas por arco elétrico.....	29
Figura 2.4 – HRTEM de nanotubos singlewalls (a) e doublewalls (b).....	29
Figura 2.5 - Ilustração esquemática da síntese de nanotubos com o método por abrasão a laser.....	30
Figura 2.6 - Ilustração esquemática de aparato experimental para síntese de nanotubos pelo método CVD.....	32
Figura 2.7 - Histograma da frequência pelo número de camadas (a) e diâmetro (b) para amostras de nanotubos.....	32
Figura 2.8 – Modelo de enrolamento de uma folha hexagonal de átomos para obtenção de nanotubos em diferentes conformações.....	33
Figura 2.9 – Representações esquemáticas de nanotubos singlewalls armchair (a e b) zigzag (c e d), doublewalls armchair (e) e zigzag (f) de SiC.....	37
Figura 4.1 – Representação esquemática de ligações (a) e níveis (b) em singlewalls armchair de SiC.....	48
Figura 4.2 – Representação esquemática de ligações (a) e níveis (b) em singlewalls zigzag de SiC.....	49
Figura 4.3 – Modelos de nanotubos singlewalls armchair e zigzag de SiC com dez níveis com vistas laterais e superiores.....	50
Figura 4.4 – Modelos de nanotubos doublewalls armchair e zigzag com dez níveis com vistas laterais e superiores.....	51
Figura 4.5 – Representação esquemática de doublewalls zigzag (esquerda) e armchair (direita)	58
Figura 4.6 – (a) Parâmetros utilizados nas otimizações por coordenadas internas para modelos de nanotubos e (b) representação esquemática do modelo s-SiC-(2,2)5.....	62
Figura 5.1 – Gráfico da energia total em 30 otimizações para modelo s-SiC-(4,0)5 com método AM1.....	65
Figura 5.2 – Gráfico da energia pela distância na interação de uma unidade de SiC	66

Figura 5.3 – Gráfico da energia total em 500 otimizações para modelo s-SiC-(4,0)5 com método AM1.....	67
Figura 5.4 – Gráficos das distâncias médias pelo acréscimo de níveis para singlewalls armchair (1) e zigzag (2).....	70
Figura 5.5 – Representações esquemáticas de família de modelos singlewall armchair de SiC com destaque para diâmetros médios.....	72
Figura 5.6 – Gráficos de diâmetros médios pelo número de níveis para singlewalls armchair (1) e zigzag (2).....	73
Figura 5.7 – Cálculo de variação de energia pelo aumento de níveis em um modelo de nanotubo da família s-SiC-(2,2) com método AM1.....	75
Figura 5.8 – Gráficos da variação de energia pela altura em (a) e variação de energia pela altura e diâmetro em (b) para singlewalls armchair de SiC pelo método semi-empírico AM1.....	76
Figura 5.9 – Cálculo de variação de energia no meio da curva para modelos de nanotubos da família s-SiC-(2,2) com método semi-empírico AM1.....	77
Figura 5.10 – Cálculo de variação de energia no final da curva para modelos de nanotubos da família s-SiC-(2,2) com método semi-empírico AM1.....	78
Figura 5.11 – Cálculos de derivadas parciais na curva que representa a família s-SiC-(2,2)	80
Figura 5.12 – Variação de energia para modelos de nanotubos singlewalls armchair de SiC com métodos semi-empíricos e ab initio	83
Figura 5.13 – Gráficos da variação de energia pela altura em (a) e variação de energia pela altura e diâmetro em (b) para singlewalls zigzag de SiC pelo método semi-empírico AM1.....	89
Figura 5.14 – Variação de energia para modelos de nanotubos singlewalls zigzag de SiC com métodos semi-empíricos e ab initio.....	93
Figura 5.15 – Gráfico da variação de energia pelo número de níveis entre singlewalls armchair e singlewalls zigzag de SiC pelo método semi-empírico AM1.....	101
Figura 5.16 – Gráficos da variação de energia pela altura entre singlewalls armchair e singlewalls zigzag com métodos semi-empíricos e ab initio.....	103
Figura 5.17 – (a) HOMO-LUMO pela altura e (b) superfície de HOMO-LUMO pela altura e diâmetro para singlewalls armchair de SiC com o método AM1.....	106
Figura 5.18 – HOMO-LUMO para singlewalls armchair de SiC pelos métodos semi-empíricos AM1 (a) e MNDO (b).....	108

Figura 5.19 – HOMO-LUMO para singlewalls armchair de SiC pelos métodos ab initio HF/3-21G (a) e HF/6-31G (b).....	110
Figura 5.20 – HOMO-LUMO para singlewalls armchair de SiC pelos métodos ab initio B3LYP/3-21G (a) e B3LYP/6-31G (b).....	111
Figura 5.21 – (a) HOMO-LUMO pela altura e (b) superfície de HOMO-LUMO pela altura e diâmetro para singlewalls zigzag de SiC com o método AM1.....	114
Figura 5.22 – HOMO-LUMO para singlewalls zigzag de SiC pelos métodos AM1 (a) e MNDO (b).....	115
Figura 5.23 – HOMO-LUMO para singlewalls zigzag de SiC pelos métodos ab initio HF/3-21G (a) e HF/6-31G (b).....	117
Figura 5.24 – HOMO-LUMO para singlewalls zigzag de SiC pelos métodos ab initio B3LYP/3-21G (a) e B3LYP/6-31G (b).....	118
Figura 5.25 - DOS para nanotubo singlewall armchair de SiC pelo método semi-empírico AM1.....	121
Figura 5.26 – Valor parcial das cargas de Mulliken de singlewalls armchair e zigzag de SiC.....	122
Figura 5.27 – Representação esquemática de nanotubos separados (a) e b) e inseridos (c) nas conformações armchair	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Informações sobre notações específicas para identificação de modelos singlewalls armchair e zigzag de SiC.....	54
Tabela 4.2 – Relação de alguns dos isômeros de nanotubos singlewalls armchair e zigzag.....	55
Tabela 4.3 – Informações sobre notações específicas para identificação de modelos doublewalls armchair e zigzag de SiC.....	57
Tabela 4.4 – Relação de modelos de nanotubos singlewalls armchair e zigzag.....	59
Tabela 4.5 – Relação de nanotubos doublewalls armchair e zigzag de SiC.....	60
Tabela 4.6 – Número de possibilidades de otimização por coordenadas internas e representações numéricas dos parâmetros.....	64
Tabela 5.1 – Distâncias médias para nanotubo singlewall armchair de SiC com oito átomos por nível.....	68
Tabela 5.2 – Distâncias médias de ligação para nanotubos singlewall armchair e zigzag de SiC.....	69
Tabela 5.3 – Diâmetros médios para nanotubos singlewall armchair de SiC com oito átomos por níveis.....	71
Tabela 5.4. Diâmetros médios para nanotubos singlewall armchair e zigzag de SiC	73
Tabela 5.5 – Variação de energia em três regiões das curvas que representam as famílias de modelos de nanotubos singlewalls armchair de SiC pelo método semi-empírico AM1.....	79
Tabela 5.6 – Derivadas parciais das variações de energia para singlewall armchair de SiC com método semi-empírico AM1.....	81
Tabela 5.7 – Variação de energia em três regiões das curvas que representam as famílias de modelos de nanotubos singlewalls armchair de SiC pelos métodos semi-empíricos e ab initio.....	84
Tabela 5.8 – Derivadas parciais das variações de energia para singlewall armchair de SiC com métodos semi-empíricos e ab initio.....	84
Tabela 5.9 – Energia total de singlewalls armchair de SiC isômeros com método semi-empírico AM1.....	86
Tabela 5.10 – Energia total de singlewalls armchair de SiC isômeros com métodos semi-empíricos e ab initio.....	88

Tabela 5.11 – Variação de energia em três regiões das curvas que representam as famílias de modelos de nanotubos singlewalls zigzag de SiC pelo método semi-empírico AM1.....	90
Tabela 5.12 – Derivadas parciais das variações de energia para singlewall zigzag de SiC com método semi-empírico AM1.....	91
Tabela 5.13 – Variação de energia em três regiões das curvas que representam as famílias de modelos de nanotubos singlewalls zigzag de SiC pelos métodos semi-empíricos e ab initio.....	94
Tabela 5.14 – Derivadas parciais das variações de energia para singlewall zigzag de SiC com métodos semi-empíricos e ab initio.....	94
Tabela 5.15 – Energia total de singlewalls zigzag de SiC isômeros com método semi-empírico AM1.....	96
Tabela 5.16 – Energia total de singlewalls zigzag de SiC isômeros com métodos semi-empíricos e ab initio.....	98
Tabela 5.17 – Variação de energia entre singlewalls armchair e singlewalls zigzag de SiC com 8 átomos por níveis isômeros pelo método semi-empírico AM1.....	99
Tabela 5.18 – Variação de energia entre singlewalls armchair e singlewalls zigzag de SiC pelo método semi-empírico AM1.....	100
Tabela 5.19 – Variação de energia entre singlewall armchair e zigzag de SiC isômeros com métodos semi-empíricos e ab initio.....	102
Tabela 5.20 – HOMO-LUMO e médias para singlewalls armchair de SiC com método semi-empírico AM1.....	107
Tabela 5.21 – Valores de HOMO-LUMO e médias para singlewall armchair de SiC com métodos semi-empíricos AM1 e MNDO.....	108
Tabela 5.22 – Valores de HOMO-LUMO e médias para singlewall armchair de SiC com métodos ab initio HF/3-21G e HF/6-31G.....	110
Tabela 5.23 – Valores de HOMO-LUMO e médias para singlewall armchair de SiC com métodos ab initio B3LYP/3-21G e B3LYP/6-31G.....	111
Tabela 5.24 – Valores de HOMO-LUMO para singlewall armchair de SiC isômeros com métodos semi-empíricos ab initio.....	113
Tabela 5.25 – Valores de HOMO-LUMO e médias para singlewalls zigzag de SiC com métodos semi-empíricos AM1 e MNDO.....	116
Tabela 5.26 – Valores de HOMO-LUMO e médias para singlewall zigzag de SiC com métodos HF/3-21G e HF/6-31G.....	117

Tabela 5.27 – Valores de HOMO-LUMO singlewalls zigzag de SiC com métodos B3LYP/3-21G e B3LYP/6-31G.....	119
Tabela 5.28 – Valores de HOMO-LUMO para singlewall zigzag de SiC isômeros com métodos semi-empíricos e ab initio.....	120
Tabela 5.29 – Energias totais para nanotubos doublewalls armchair e zigzag de SiC	124
Tabela 5.30 – Energia total e variação de energia entre singlewalls e doublewalls armchair e zigzag de SiC.....	127

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.....	21
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1 – A alotropia e as estruturas isoeletrônicas.....	24
2.2 – A descoberta de fulerenos e nanotubos.....	26
2.3 – Métodos de síntese de nanotubos.....	28
2.3.1 – Método de descarga por arco elétrico.....	28
2.3.2 – Método de síntese por abrasão a laser.....	30
2.3.3 – Método de síntese por deposição química de vapor - (CVD).....	31
2.4 – O enrolamento da folha de grafeno e a notação padrão dos nanotubos.....	33
2.4.1 – O ângulo quiral e as conformações dos nanotubos.....	35
3 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	38
3.1 – A Equação de Schrödinger.....	38
3.2 – Aproximação de Born-Oppenheimer – (ABO)	39
3.3 – Aproximação de Hartree-Fock.....	41
3.4 – A Equação de Hartree-Fock-Roothaan.....	43
3.5 – Métodos semi-empíricos.....	44
3.6 – Métodos ab initio.....	44
3.7 – A Teoria do Funcional da Densidade - DFT.....	45
3.7.1 – As Equações de Kohn-Sham.....	45
3.8 – Funcionais de troca e correlação.....	46
3.8.1 – Aproximação da Densidade Local – (LDA).....	46
3.8.2 – Aproximação do Gradiente Generalizado – (GGA).....	47
4 - METODOLOGIA.....	48
4.1 – A nomenclatura dos modelos de nanotubos.....	48
4.1.1 – Singlewalls.....	48
4.1.2 – Doublewalls	50
4.1.3 – Notação específica para singlewalls.....	52
4.1.4 – Notação específica para doublewalls.....	56
4.2 – A geração dos modelos de nanotubos singlewalls e doublewalls.....	59

4.2.1 – Otimização de nanotubos de carbeto de silício.....	61
4.2.1.1 – Otimização de nanotubos por coordenadas internas.....	61
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
5.1 – Análise do procedimento de otimização.....	65
5.2 – Análises de distâncias e diâmetros de singlewalls de SiC.....	68
5.2.1 – Análise de distâncias de ligação em singlewalls armchair e zigzag de SiC.....	68
5.2.2 – Análise de diâmetros em singlewalls armchair e zigzag de SiC.....	71
5.3 – Análise de variação de energia de singlewalls armchair e zigzag de SiC....	74
5.3.1 – Análise de variação de energia dos nanotubos singlewalls armchair de SiC.....	74
5.3.1.1 – Análise de estabilidade entre singlewalls armchair de SiC isômeros	85
5.3.2 – Análise da variação de energia dos nanotubos singlewalls zigzag de SiC	89
5.3.2.1 – Análise de estabilidade entre singlewalls zigzag de SiC isômeros.....	95
5.3.3 – Análise de estabilidade entre singlewalls armchair e zigzag de SiC.....	99
5.4 – Análise de orbitais de fronteira de nanotubos singlewalls de SiC.....	104
5.4.1 – Análise de HOMO – LUMO de nanotubos singlewalls armchair de SiC	105
5.4.1.1 – Análise de HOMO – LUMO de nanotubos singlewalls armchair de SiC isômeros.....	112
5.4.2 – Análise de HOMO – LUMO de nanotubos singlewalls zigzag de SiC	114
5.4.2.1 – Análise de HOMO-LUMO entre singlewalls zigzag de SiC isômeros.....	119
5.5 – Análise da Densidade de Estados – DOS em nanotubos singlewalls de SiC	121
5.6 – Análise de cargas de Mulliken de nanotubos de SiC.....	122
5.7 – Cálculos de energia e otimização de modelos doublewalls de SiC.....	123
5.7.1 – Análise de variação de energia com o aumento de níveis e diâmetros para nanotubos doublewalls de SiC.....	124

5.7.2 – Análise de estabilidade entre doublewall armchair e zigzag de SiC isômeros.....	125
5.7.3 – Análise de estabilidade entre nanotubos singlewalls e doublewall armchair e zigzag de SiC.....	126
6 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	129
7 – BIBLIOGRAFIA.....	132
APÊNDICE A – PROGRAMAS DESENVOLVIDOS EM LINGUAGEM SHELL BASH DO LINUX PARA A OBTENÇÃO DE MODELOS DE NANOTUBOS E COLETA DE DADOS.....	140
APÊNDICE B – TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS E EVENTOS.....	150

1 – INTRODUÇÃO

O avanço nos estudos de estruturas em escala nanométrica tem impulsionado a descoberta de novos materiais que, utilizados na fabricação de dispositivos específicos, aparelhos, utensílios e componentes de máquinas de precisão entre outras aplicações, tem auxiliado no desenvolvimento de algumas propriedades físicas e químicas destes materiais.

As pesquisas teóricas na área da química buscam, entre outras coisas, o estudo detalhado de átomos, moléculas e partículas, onde as reações químicas envolvidas levam a resultados que podem auxiliar na aplicabilidade destas moléculas, podendo ser utilizadas na fabricação de novos materiais ou no aperfeiçoamento dos já existentes, contribuindo com o envolvimento das diversas áreas do conhecimento, tais como na Física, na Matemática, nas Engenharias em geral, na Biologia, na Medicina e na Astronomia.

Até recentemente diamante e grafite eram os únicos materiais conhecidos formados somente por átomos de carbono. Sabe-se que a forma do diamante é do tipo cristalina onde cada átomo é ligado a outros quatro vizinhos por ligação do tipo sp^3 no formato tetraédrico. Por sua vez, na estrutura do grafite, cada elemento químico é ligado a outros três vizinhos em ligações do tipo sp^2 com formação de hexágonos.

Materiais como diamante e grafite são classificados como alótropos por serem constituídos do mesmo tipo de elemento químico em diferentes formas espaciais.

Em 1985 Harold Kroto e colaboradores descobriram outra forma alotrópica do carbono, denominada de fulerenos onde o mais conhecido é o *buckyball*, cujo nome deriva do formato semelhante a bola de futebol. Fulerenos C_{60} são moléculas formadas por sessenta átomos de carbono ligados por pentágonos e hexágonos.

Em 1991 Sumio Iijima e colaboradores, trabalhando com C_{60} , descobriram os nanotubos de carbono, uma nova forma alotrópica do carbono com os átomos organizados em formato cilíndrico. Conforme o próprio nome adotado, estas estruturas tubulares possuem dimensões na escala de nanômetros (10^{-9} m).

Estas duas novas formas alotrópicas despertaram o interesse nas pesquisas com materiais em escalas nanométricas, o que levou ao surgimento de outras novas alotropias, formadas por diferentes tipos de elementos químicos, tais como

nanotubos de germânio, silício, ouro, óxido de zinco, carbeto de silício, nitreto de boro, dióxido de estanho, dióxido de titânio, nitreto de gálio, sulfeto de zinco, entre outros.

As propriedades dos nanotubos variam de acordo com o tipo de elemento químico constituinte. Em sua maioria apresentam elevada resistência mecânica, condutividade elétrica, piezo-elétrica, condução de calor e propriedades semicondutoras ou isolantes.

Os nanotubos podem ser aplicados na produção de materiais duros como brocas e discos de corte ou na confecção de instrumentos de precisão cirúrgica, como nos minúsculos dispositivos de uso na área médica. Outra aplicabilidade está na fabricação de sensores específicos de gases podendo ser utilizados, por exemplo na seletividade de oxigênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e amônia.

Na engenharia em geral os nanotubos podem ser agregados a materiais compósitos e a plásticos, proporcionando significativas alterações nas propriedades químicas e físicas destes materiais. Condutividade elétrica, resistência mecânica, maleabilidade e ponto de fusão são algumas destas propriedades. Aplicados na fuselagem de aeronaves estas nanoestruturas podem garantir maior resistência às mudanças de temperatura e pressão ocorridas durante o voo.

Estas e outras vantagens são fundamentais para o incentivo no avanço das pesquisas na área da nanotecnologia e o estudo teórico de nanotubos pode contribuir para o entendimento, bem como auxiliar no processo de produção destes materiais.

Nos últimos anos as pesquisas teóricas e experimentais com nanotubos tem aumentado consideravelmente. Da década de setenta aos dias atuais milhares de artigos tem sido publicados com relação ao estudo destas moléculas.

Esta pesquisa tem como objetivo estudar modelos de nanotubos de carbeto de silício formados por um único tubo, conhecidos como *singlewalls* e nanotubos concêntricos, ou seja, tubos de diâmetros menores inseridos em tubos de diâmetros maiores. Neste segundo caso estudou-se nanotubos concêntricos formados por dois tubos conhecidos como *doublewalls*. Os modelos estudados possuem conformações do tipo *armchair* e *zigzag*.

O estudo foi baseado em cálculos mecânico-quânticos com métodos semi-empíricos AM1 e MNDO e *ab initio* HF e B3LYP utilizando as funções de base 3-21G

e 6-31G.

Após término dos cálculos realizou-se diversas análises nos modelos otimizados como por exemplo, análises de diâmetros, distâncias médias de ligações, análise de energia, estabilidade entre as moléculas e seus isômeros, diferenças de |HOMO-LUMO|, cargas de Mulliken e Densidade de Estado (DOS).

Os resultados deste trabalho poderão auxiliar no entendimento das propriedades físicas e químicas de nanotubos de carbeto de silício.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O carbeto de silício, representado por SiC, é um material formado por átomos de carbono e silício com propriedades que incluem elevada estabilidade mecânica, resistência térmica (STORASTA *et al*, 2001) e à oxidação (MORELLI *et al*, 1993; PARAFENOVA *et al*, 1990; SINGH *et al*, 2006), condutividade elétrica, baixo coeficiente de expansão térmica, densidade relativamente baixa e resistência a radiação.

Apresenta propriedades ópticas e paramagnéticas, podendo ser utilizado na produção de semicondutores e sensores, na fabricação de dispositivos ópticos, eletrônicos, transistores e como base na fabricação de fibras e compósitos (ZHAO, J., 2005).

O SiC pode ser encontrado na fuselagem de aeronaves, na produção de brocas e discos de corte de alta dureza, como componentes de bicos de solda entre outros (WRIGHT *et al*, 2008).

A variedade de propriedades do SiC pode ser atribuída ao elevado caráter covalente da ligação carbono-silício, resultante da sobreposição de orbitais sp^3 , com geometria tetraédrica, semelhante ao do carbono na ligação do diamante (IZHEVSKYI *et al*, 2000).

O SiC possui diferentes formas geométricas, podendo ser encontrado como cristais nas formas cúbicas e não cúbicas, hexagonais e romboédricas. A forma cúbica é denominada de β -SiC (beta carbeto de silício) enquanto a não-cúbica é chamada α -SiC (alfa carbeto de silício). A forma que prevalece depende das condições termodinâmicas da reação (KELLER *et al*, 2003; WANG *et al*, 2009).

2.1 – A alotropia e as estruturas isoeletrônicas

Estruturas formadas com o mesmos tipos de átomos, dispostos em geometrias diferentes, são denominadas formas alotrópicas. Temos como exemplo de alótropos os compostos de carbono na estrutura da grafite, formada pela sobreposição de folhas hexagonais de átomos de carbono, conhecidas como folhas de grafeno, com os átomos ligados por hibridizações do tipo sp^2 resultante da combinação linear de um orbital atômico do tipo s e dois do tipo p (SAITO *et al*, 1988; NETO *et al*, 2009).

No diamante a hibridização envolve um orbital atômico do tipo s e três do tipo p , resultando em quatro orbitais híbridos, também chamados orbitais moleculares, do tipo sp^3 com os átomos ligados em geometria tetraédrica (BOVENKERK et al, 1959).

A Figura 2.1 ilustra um diagrama de fases do carbono com as regiões referentes às fases relativas aos seus dois alótropos.

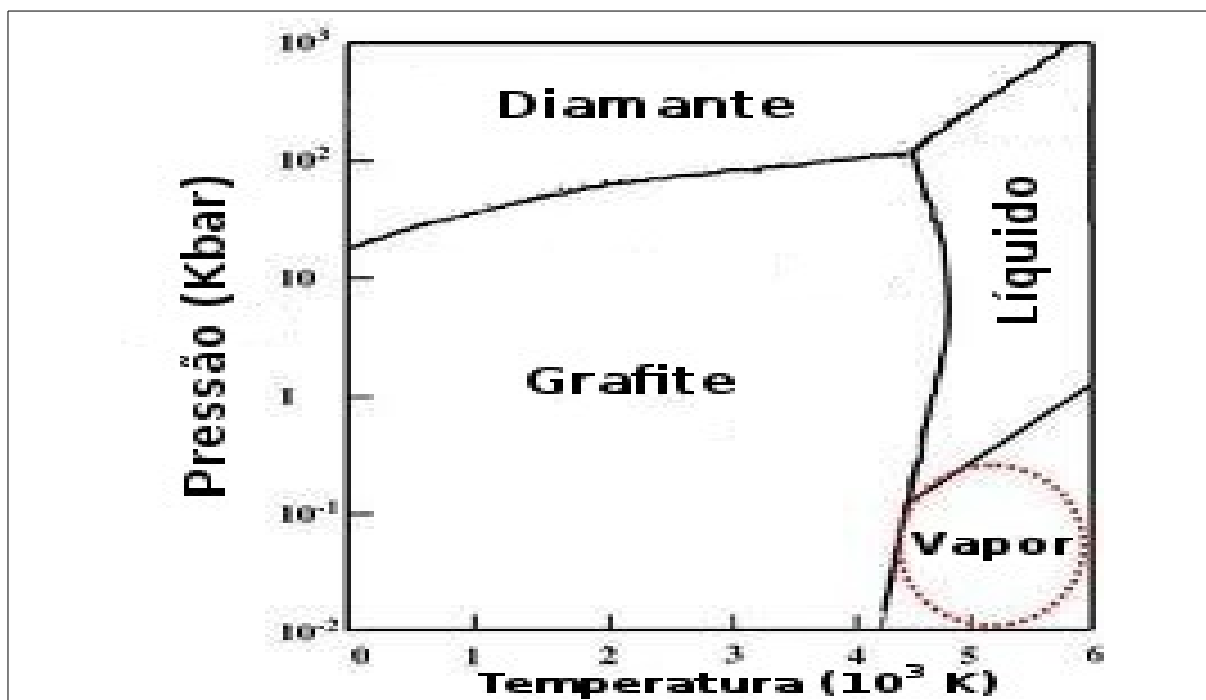


Figura 2.1 – Diagrama de fases do carbono. Adaptado de Keshri et al, 2009

Estruturas isoeletrônicas são aquelas que apresentam mesmo número de elétrons de valência. Como exemplo, temos os dois elementos químicos, carbono e silício, que possuem, ambos, quatro elétrons na última camada distribuídos em quatro níveis semelhantes de energia, como resultado da combinação linear de orbitais atômicos do tipo s e p formando orbitais híbridos do tipo sp^3 (PARADISE, M.; GOSWAMI, T., 2006).

Em decorrência das ligações envolvendo apenas carbonos (C-C) ser semelhante as ligações envolvendo carbonos e silícios (C-Si), estas duas estruturas são classificadas como estruturas isoeletrônicas (PARADISE, M.; GOSWAMI, T., 2006).

2.2 – A descoberta de fulerenos e nanotubos

Em 1985 KROTO e colaboradores estudando a origem das cadeias carbônicas no interior de estrelas descobriram, após sintetizarem por evaporação a laser em grafite, uma nova forma alotrópica do carbono denominada fulerenos onde o mais conhecido é o *buckminsterfullerene* (GEIN *et al*, 2007).

O *buckminsterfullerene* é popularmente chamado *buckball* devido ao formato esférico ser formado por sessenta átomos de carbono, dispostos em pentágonos e hexágonos, lembrando uma bola de futebol. Pode ser representado por C_{60} (SANTOS, 2000).

Em 1991 Sumio Iijima e colaboradores, através do método de descargas por arcos utilizando amostras de C_{60} obtiveram, como um dos produtos desta síntese, uma outra forma alotrópica do carbono. Os átomos de carbono encontravam-se arranjados no formato cilíndrico que lembravam minúsculas “agulhas”, inicialmente chamadas por Iijima de microtubos helicoidais, que em seguida foram denominados nanotubos. Esta descoberta gerou grande interesse na comunidade científica levando a continuidade nas pesquisas com estes novos materiais.

Esta primeira observação mostrou que os nanotubos eram formados por múltiplas camadas de tubos ou também chamadas de paredes de tubos, dispostas de forma concêntrica, ou seja, um tubo no interior de outro tubo, ao longo de um eixo coaxial. Segundo Iijima cada uma destas pequenas “agulhas” compreendiam cerca de 50 microtubos concêntricos. Estas estruturas coaxiais receberam o nome de nanotubos *multiwalls*, que quer dizer nanotubos de múltiplas paredes.

Em 1993 Iijima e colaboradores conseguiram sintetizar nanotubos de carbono formados por uma única parede de átomos, denominados nanotubos *singlewalls*. É interessante ressaltar que tal feito foi obtido ao mesmo tempo, entretanto de forma independente, por outro grupo de pesquisadores (BETHUNE *et al*, 1993.; DRESSELHAUS *et al*, 1995).

A Figura 2.2 mostra nanotubos *singlewalls* de carbono em (a) e *multiwalls* em (b) observados por imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM (Transmission Electron Microscopy) onde os diâmetros internos, representados por d_i e os externos, representados por d , das múltiplas paredes dos *multiwalls* foram destacados (PARADISE *et al*, 2006; ENDO *et al*, 2004).

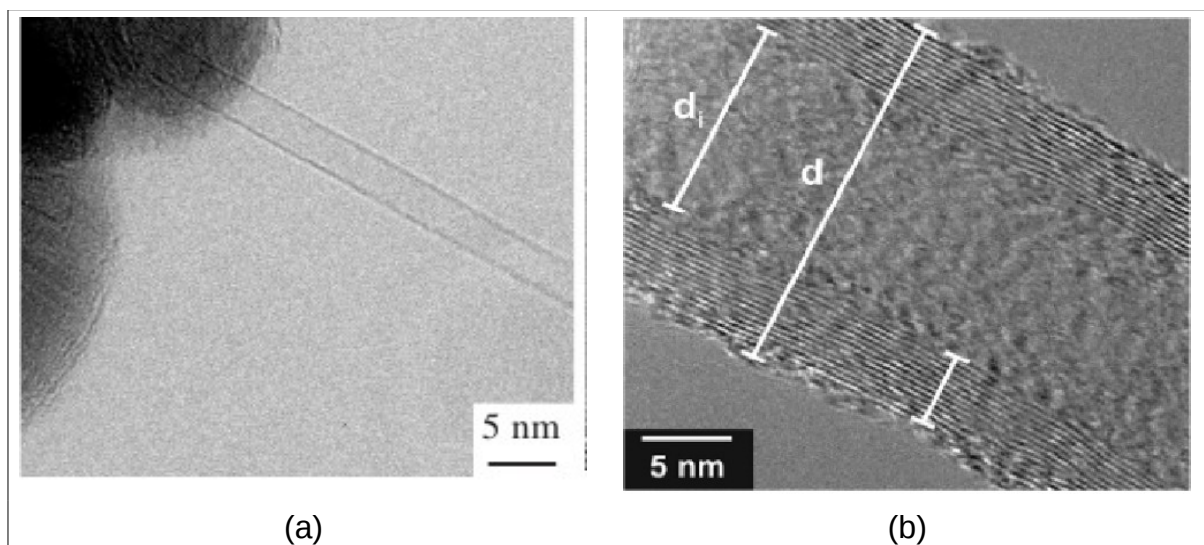


Figura 2.2 – Imagem TEM de nanotubos de carbono *singlewall* (a) e *multiwall* (b)

Os nanotubos de carbono foram os precursores nesta área de pesquisa. Sua descoberta estimulou a busca pela síntese de nanotubos formados por outros tipos de elementos químicos.

Nas últimas três décadas diversos nanotubos tem sido sintetizados e estudados, tais como os nanotubos formados por um único tipo de elemento químico em sua composição (nanotubo tipo A), como os de germânio (LI *et al*, 2011), boro ((KUNSTMANN *et al*, 2006), silício (TANK *et al*, 2012) e ouro (MUENCH *et al*, 2010).

Outra classe são os nanotubos formados por um par distinto de elementos químicos (nanotubos tipo AB) como os de ZnO (óxido de zinco) (WANG *et al*, 2003; TU *et al*, 2006), CdS (sulfeto de cádmio) (VARGHESE, A.; DATA, S., 2012), ZnS (sulfeto de zinco) (ZHAI *et al*, 2006.; FARHANGFAR *et al*, 2009.; ZHANG *et al*, 2012), de GaN (nitreto de gálio) (GOLDBERGER *et al*, 2003), BN (nitreto de boro) (CHOPRA *et al*, 1995.; CHEN *et al*, 1999.; LOURIE *et al*, 2000.; MA *et al*, 2001.; KIM *et al*, 2012) e SiC (carbeto de silício) (TANG *et al*, 1999.; KELLER *et al*, 2003.; XIE *et al*, 2007.; ZHOU *et al*, 2009.; GUO *et al*, 2011.; OLLIVIER *et al*, 2012).

Também são conhecidos os nanotubos constituídos por dois tipos de elementos químicos iguais e um diferente (nanotubos do tipo AB₂) como por exemplo, o de TiO₂ (dióxido de titânio) (QIU, Y.; YU, J. 2008), SnO₂ (dióxido de estanho) (LAI *et al*, 2009.; YE *et al*, 2010), WS₂ (dissulfeto de tungstênio) (YU *et al*, 2011) e MoS₂ (dissulfeto de molibdênio) (TEHRANI *et al*, 2011).

Nanotubos de SiC foram sintetizados primeiramente em 2001 via reação de

nanotubos *multiwalls* de carbono e monóxido de silício (SUN, 2002). Suas principais características incluem elevada condutividade térmica, estabilidade a altas temperaturas e resistência mecânica (KELLER *et al*, 2003).

Pode ser utilizado na fabricação de compósitos, sensores de gases, dispositivos elétricos e eletrônicos, na indústria aeroespacial, nuclear (WANG, 2009) e confecção de baterias (MORADIAN, 2009).

2.3 – Métodos de síntese de nanotubos

2.3.1 – Método de descarga por arco elétrico

O método de descarga por arco elétrico, conforme foi denominado, é baseado na descarga elétrica de alta intensidade entre dois eletrodos, um negativo (cátodo) e um positivo (ânodo), posicionados de forma horizontal ou vertical no interior de uma câmara, na presença de gás inerte como hélio e argônio, a baixa pressão e preenchida no exterior por água para auxiliar no resfriamento (IIJIMA, 1991).

Os nanotubos são formados quando se aproximam os dois eletrodos e ocorre passagem de corrente elétrica entre ambos. Neste momento há o surgimento de um arco voltaico e elevação da temperatura para valores próximos de 3700 °C (graus Celsius). A esta temperatura o carbono se vaporiza, é retirado do eletrodo positivo e depositado no eletrodo negativo na forma de nanotubos (THOSTENSON *et al*, 2001).

A síntese de descarga por arco elétrico pode produzir nanotubos *multiwalls* (HUTCHISON *et al*, 2001) e *singlewalls* (JOURNET *et al*, 1997; TANAKA e YAMABE, 1999). Na Figura 2.3 é ilustrada uma representação esquemática do aparato experimental para produção de nanotubos pelo método de descarga por arco elétrico.

A Figura 2.4 a seguir mostra imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão com Alta Resolução - HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) de nanotubos de carbono onde podemos observar a presença de feixes de nanotubos *singlewalls* em (a) e de *doublewalls* em (b) produzidos pelo método de descarga por arco elétrico.

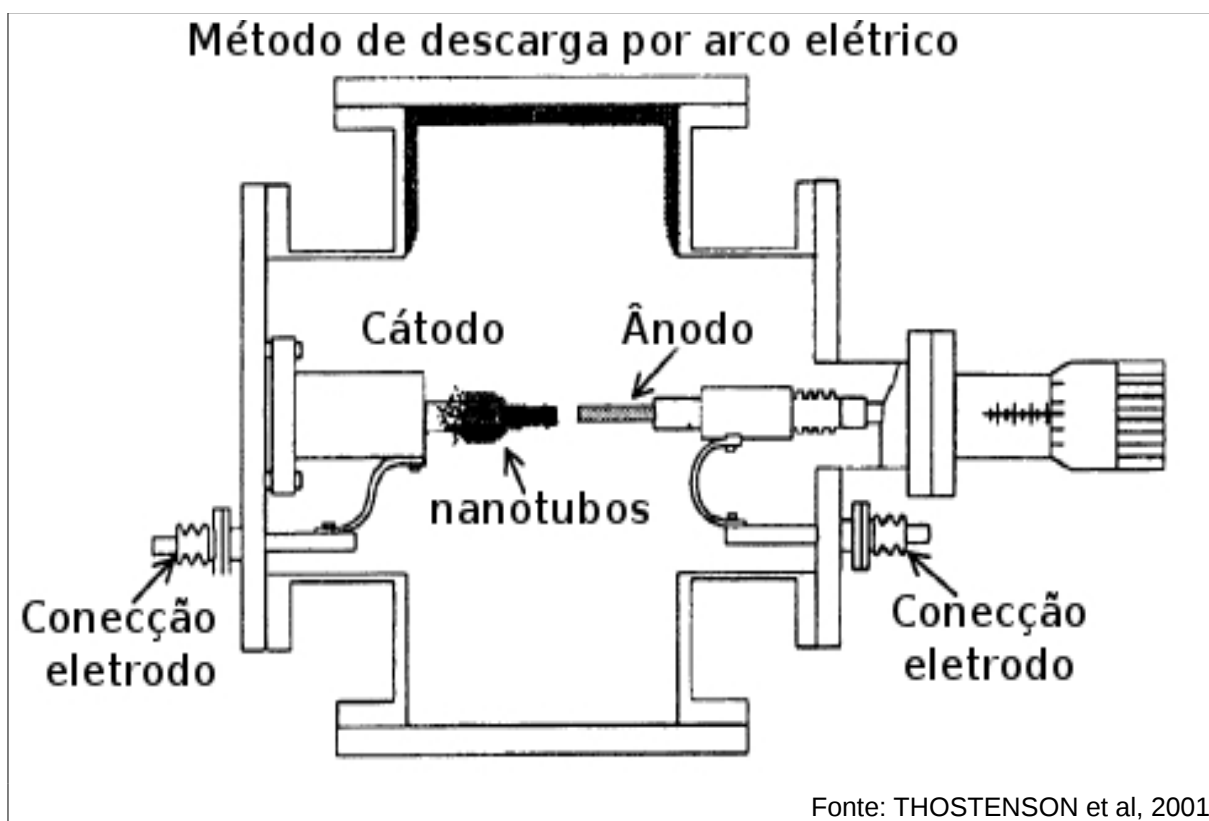


Figura 2.3 - Ilustração esquemática da síntese de nanotubos com o método de descargas por arco elétrico

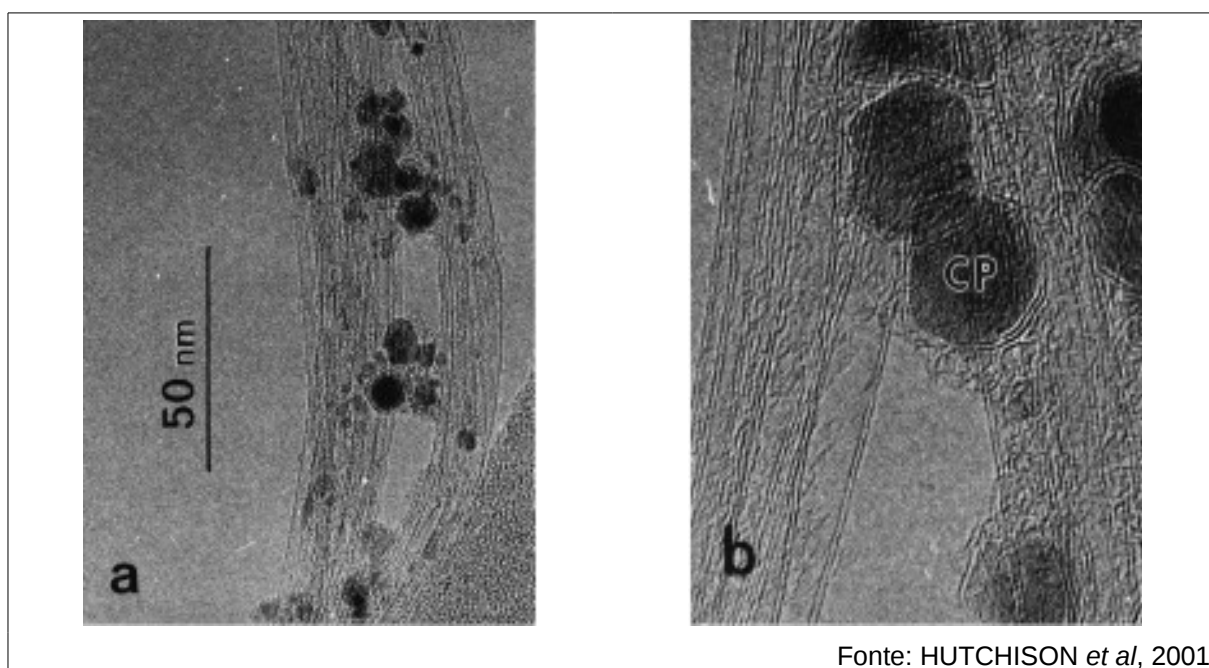


Figura 2.4 – HRTEM de nanotubos *singlewalls* (a) e *doublewalls* (b)

2.3.2 – Método de síntese por abrasão a laser

A produção de nanotubos pelo método por abrasão a laser é similar, em alguns aspectos, com o método de descargas por arco elétrico. Após a vaporização do grafite, este é colocado em um tubo de quartzo e feito vácuo, em seguida aumenta-se a temperatura para cerca de 1200 °C.

Em uma das extremidades do tubo aplica-se um laser do tipo pulsante sobre a superfície do grafite vaporizando o carbono, que então é arrastado pelo fluxo de gás inerte para a extremidade oposta do tubo de quartzo, onde o mesmo é resfriado e depositado nas paredes do tubo na forma de nanotubos (MORALES, A.; LIEBER, C., 1998).

A Figura 2.5 ilustra uma representação esquemática do mecanismo de funcionamento da síntese de nanotubos pelo método de abrasão a laser (THOSTENSON *et al*, 2001).

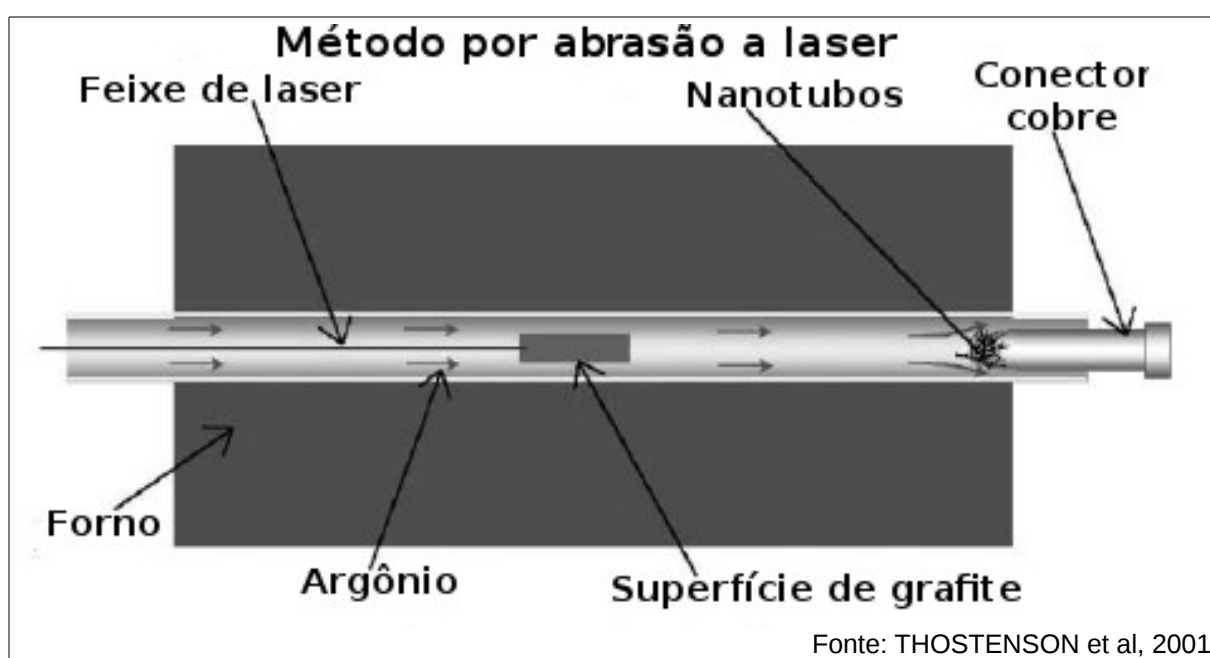


Figura 2.5 - Ilustração esquemática da síntese de nanotubos com o método por abrasão a laser

2.3.3 – Método de síntese por deposição química de vapor - (CVD)

O método de síntese por deposição química de vapor – CVD (*Chemical Vapor Deposition*), se resume basicamente na reação do vapor de átomos, obtidos da reação de decomposição de um substrato e seu catalisador específico tais como ferro, níquel ou cobalto, na presença de gás inerte como hélio ou argônio (CHE *et al*, 1998).

As etapas iniciam-se com o aquecimento do sistema substrato-catalisador e, após atingida a temperatura ideal entre 500 e 1200 °C, faz-se fluir o vapor de átomos obtidos da reação de decomposição. Os nanotubos crescem a partir destas partículas onde o diâmetro depende do tamanho destas partículas (TANG *et al*, 2001; MANSANO, R.; MOUSINHO, A., 2011).

Nanotubos de carbeto de silício podem ser obtidos pela reação do pó de SiO (monóxido de silício) e MWCNTs (nanotubos *multiwalls* de carbono) pelo método CVD (LEGBA *et al*, 2007).

Entre os três métodos de sínteses de nanotubos apresentados, o CVD se mostrou o mais viável porque exige temperatura relativamente baixa, capacidade de produzir grandes quantidades de nanotubos com considerável grau de pureza, além de ser um método que exige baixo custo de produção industrial, podendo ser utilizado em grande escala (XIE *et al*, 2007).

Na Figura 2.6 tem-se um esquema da montagem do aparato experimental para síntese de nanotubos pelo método CVD (DAENEN *et al*, 2003).

FLAHAUT e colaboradores em 2005 sintetizaram nanotubos *singlewalls* e *multiwalls* por meio do método CVD onde encontraram uma porcentagem relativamente alta de nanotubos *doublewalls* nestas amostras.

A Figura 2.7 mostra em (a) um histograma da frequência pelo número de camadas de tubos e em (b) da frequência pelo diâmetro, em amostras com 122 nanotubos, comprovando que a maioria das estruturas cilíndricas são compostas por nanotubos de duas camadas (*doublewalls*).

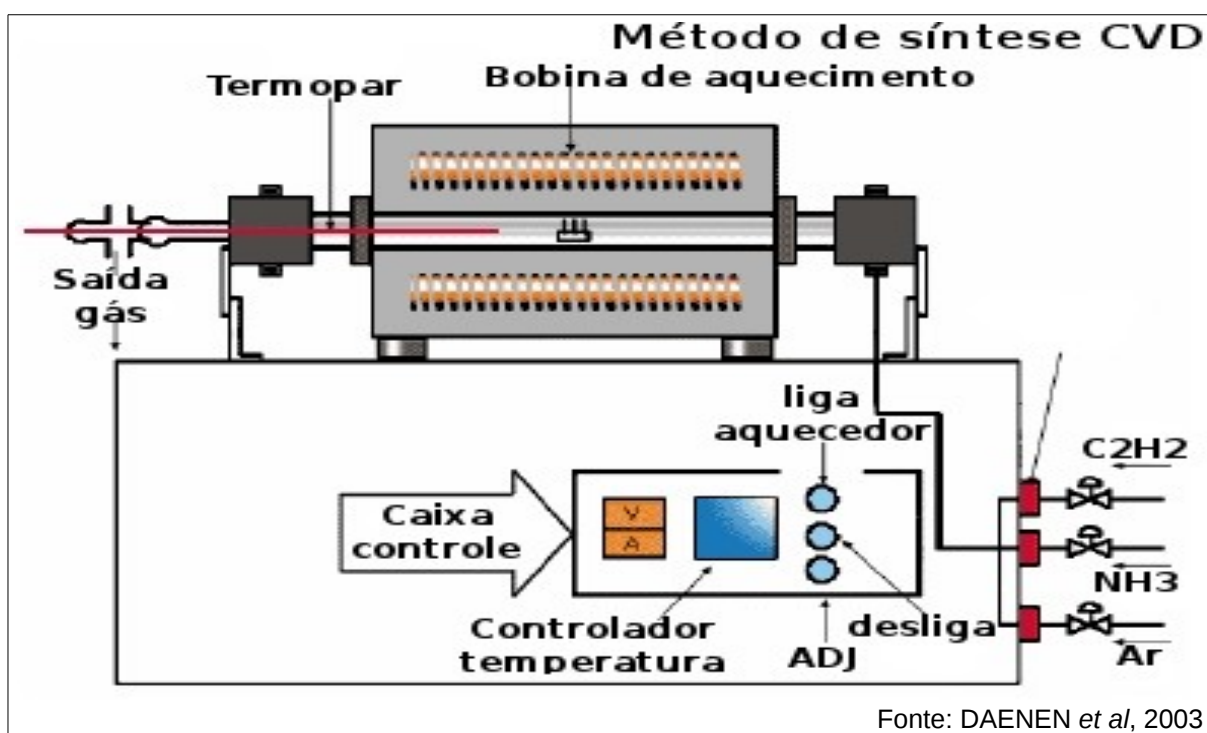


Figura 2.6 - Ilustração esquemática de aparato experimental para síntese de nanotubos pelo método CVD

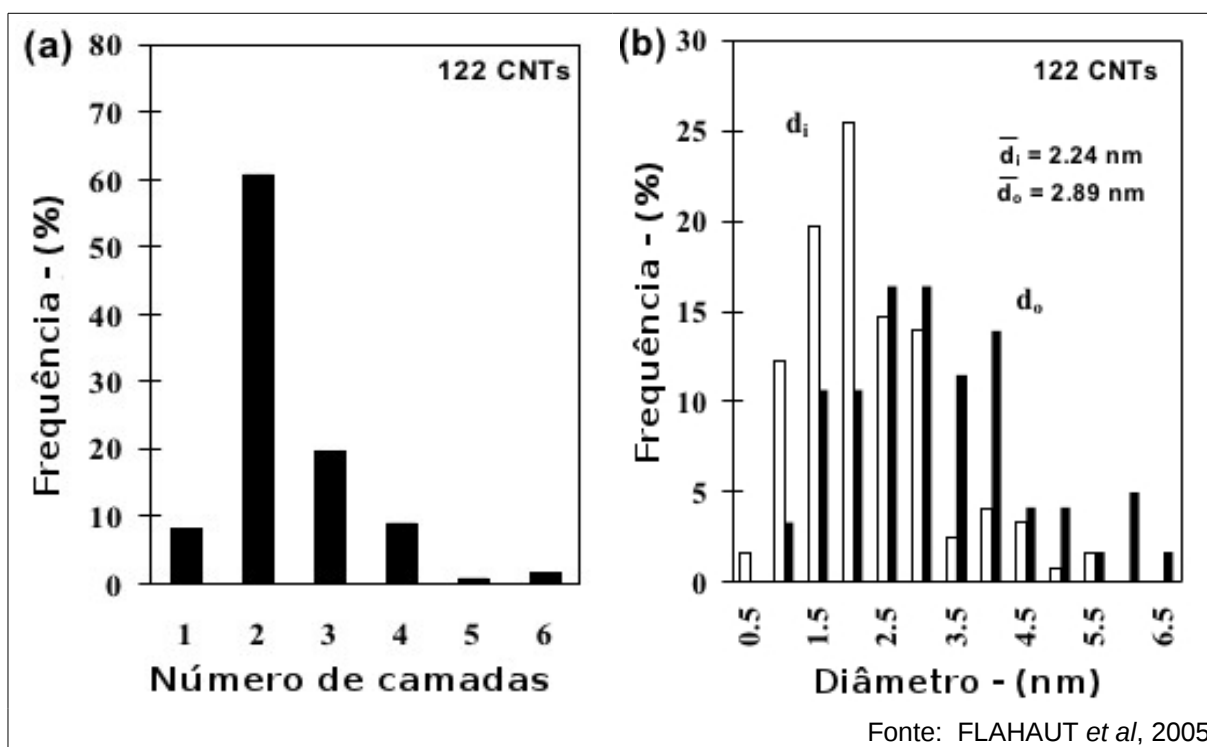


Figura 2.7 - Histograma da frequência pelo número de camadas (a) e diâmetro (b) para amostras de nanotubos

2.4 – O enrolamento da folha de grafeno e a notação padrão dos nanotubos

Os nanotubos são classificados como sendo do tipo *armchair*, *zigzag* ou *quiral* com base na teoria do sentido de enrolamento da folha hexagonal de átomos (ENDO *et al*, 1996). O procedimento será descrito a partir da Figura 2.8 a qual ilustra uma folha hexagonal formada por átomos de carbonos, representados em coloração cinza claro e silícios, em cinza escuro, dispostos intercaladamente.

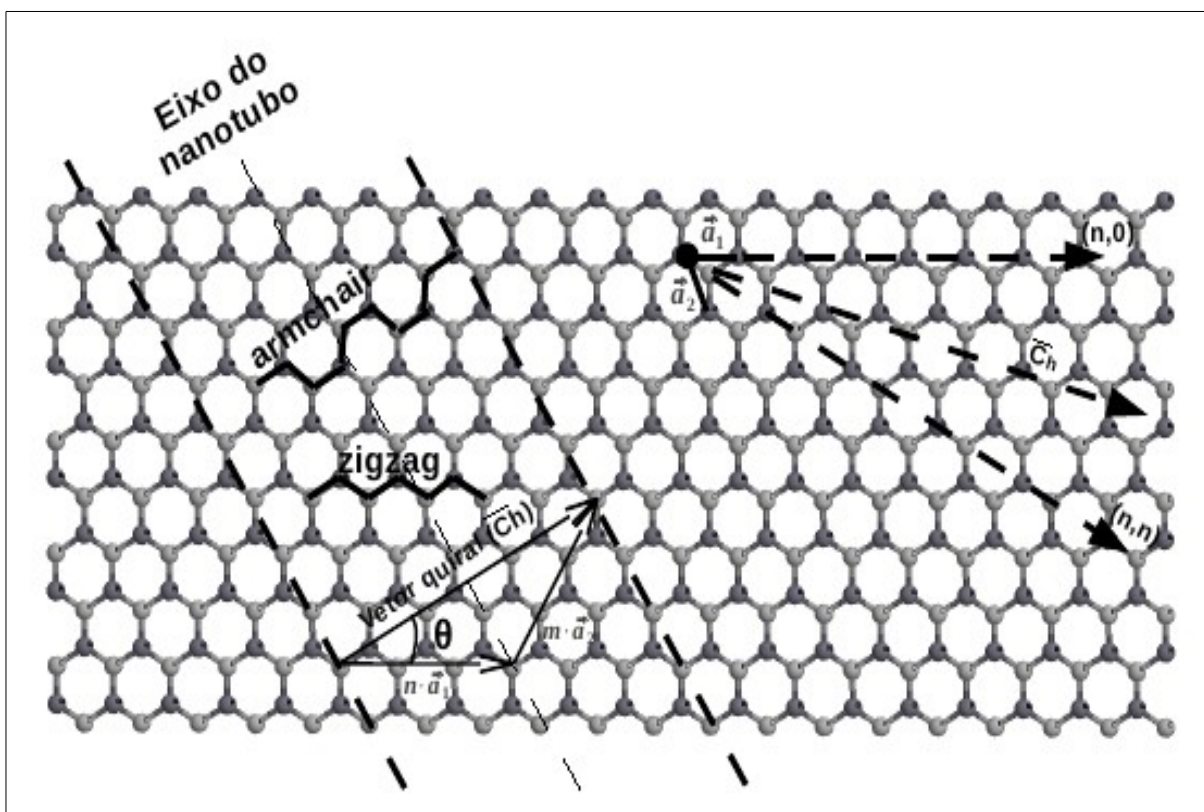


Figura 2.8 – Modelo de enrolamento de uma folha hexagonal de átomos para obtenção de nanotubos em diferentes conformações

Partindo-se de um dos vértices de um dos hexágonos da folha hexagonal da Figura 2.8 defini-se dois vetores denominados \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , com ângulos entre si de 60° (sessenta graus). As Equações 2.1 a 2.4 descrevem detalhadamente estes dois vetores.

$$\vec{a}_1 = a_1 \cdot \cos \theta_i + a_1 \cdot \text{sen} \theta_j \quad \vec{a}_2 = a_2 \cdot \cos \theta_i + a_2 \cdot (-\text{sen} \theta_j) \quad (2.1)$$

$$\vec{a}_1 = a_1 \cdot \cos 30^\circ \cdot \hat{i} + a_1 \cdot \text{sen} 30^\circ \cdot \hat{j} \quad \vec{a}_2 = a_2 \cdot \cos 30^\circ \cdot \hat{i} + a_2 \cdot (-\text{sen} 30^\circ) \cdot \hat{j} \quad (2.2)$$

Como \cos de 30° é $\frac{\sqrt{3}}{2}$ e \sin de 30° é $\frac{1}{2}$, as Equações 2.1 e 2.2 podem ser reescritas da seguinte forma:

$$\vec{a}_1 = a_1 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \hat{i} + a_1 \cdot \frac{1}{2} \cdot \hat{j} \quad \vec{a}_2 = a_2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \hat{i} - a_2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \hat{j} \quad (2.3)$$

Os módulos dos vetores demonstrados na Equação 2.3 são escritos como funções das distâncias de ligações entre os átomos de carbono, aqui representadas por d_{c-c} , com valor de $1,42 \text{ \AA}$ (Ângstrom), conforme detalhado na Equação 2.4 a seguir.

$$\begin{aligned} a_1^2 &= d_{C-C}^2 + d_{C-C}^2 - 2 \cdot d_{C-C} \cdot d_{C-C} \cdot \cos 120^\circ \\ a_1^2 &= 3 \cdot d_{C-C}^2 = \sqrt{3} \cdot d_{C-C}^2 = \sqrt{3} \cdot d_{C-C} = a_2 \\ a_1 &= a_2 = a = \sqrt{3} \cdot d_{C-C} \\ a_1 \times a_1 &= a_2 \times a_2 = a^2 \quad ; \quad a_1 \times a_2 = \frac{a^2}{2} \\ \vec{a}_2 &= \left[\frac{\sqrt{3}}{2} \times a, -\frac{a}{2} \right] \end{aligned} \quad (2.4)$$

Com a soma do deslocamento de n no sentido do vetor \vec{a}_1 e de m no sentido do vetor \vec{a}_2 , foi definido um outro vetor chamado vetor quiral (do inglês *chiral*) representado por \vec{C}_h . Este vetor é o responsável pelo sentido de enrolamento de uma folha hexagonal e fornece o tipo de conformação do modelo de nanotubo gerado (HU *et al*, 1999).

$$\vec{C}_h = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2 \quad (2.5)$$

O diâmetro de um nanotubo pode ser calculado a partir da Equação 2.5 conforme detalhado das Equações 2.5 a 2.11 a seguir.

$$\vec{C}_h = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2 \quad (2.5)$$

$$\vec{C}_h = \sqrt{|\vec{C}_h|} \times |\vec{C}_h| \quad (2.6)$$

$$|\vec{C}_h| = \sqrt{(n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2) \times (n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2)} \quad (2.7)$$

$$\vec{C}_h = \sqrt{n^2 \cdot a_1^2 + m^2 \cdot a_2^2 + 2 \cdot n \cdot m \cdot a_1 \cdot a_2 \cdot \cos 60^\circ} \quad (2.8)$$

Como \cos de 60° é $\frac{1}{2}$ a Equação 2.8 pode ser rearranjada para:

$$\vec{C}_h = \sqrt{n^2 \cdot a_1^2 + m^2 \cdot a_2^2 + n \cdot m \cdot a_1 \cdot a_2} \quad (2.9)$$

Substituindo-se a_1 e a_2 por $\sqrt{3 \cdot d_{C-C}}$ e retirando-se da raiz na Equação 2.9 tem-se:

$$\vec{C}_h = \sqrt{3 d_{C-C} \cdot \sqrt{n^2 + m^2} + (n \cdot m)} \quad (2.10)$$

Como o diâmetro pode ser definido por $\frac{L}{\pi} = \frac{C_h}{\pi}$, substituindo-se os valores na Equação 2.10 tem-se o diâmetro do nanotubo conforme mostra a Equação 2.11, onde o termo D_{NT} representa o diâmetro do nanotubo.

$$D_{NT} = \frac{d_{C-C} \cdot \sqrt{3} \cdot \sqrt{n^2 + m^2} + n \cdot m}{\pi} \quad (2.11)$$

2.4.1 – O ângulo quiral e as conformações dos nanotubos

O ângulo entre os vetores \vec{C}_h e \vec{a}_1 , como destacado na Figura 2.8, é denominado ângulo quiral, representado por θ e está associado à direção translacional no sentido do enrolamento do nanotubo. O valor pode ser obtido pelo produto escalar e vetorial dos vetores \vec{C}_h e \vec{a}_1 , conforme mostrado nas Equações 2.12 a 2.23 a seguir:

$$tg\theta = \frac{\|\vec{C}_h \times \vec{a}_1\|}{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1} \quad (2.12)$$

$$\vec{C}_h \times \vec{a}_1 = (n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2) \times \vec{a}_1 \quad (2.13)$$

$$\vec{C}_h \times \vec{a}_1 = m \cdot \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_1 \quad (2.14)$$

$$\vec{C}_h \times \vec{a}_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot m \cdot \vec{a}_2 \cdot \hat{k} \quad (2.15)$$

$$\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1 = (n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_1 \quad (2.16)$$

$$\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1 = n \cdot \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_1 \quad (2.17)$$

$$\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1 = n \cdot \vec{a}_2 + \frac{m \cdot \vec{a}_2}{2} \quad (2.18)$$

$$\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1 = \frac{1}{2} \cdot (2 \cdot n + m) \cdot \vec{a}_2 \quad (2.19)$$

$$tg\theta = \frac{\|\vec{C}_h \times \vec{a}_1\|}{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1} \quad (2.20)$$

$$tg\theta = \frac{\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot m \cdot \vec{a}_2 \cdot \hat{k}}{\frac{1}{2} \cdot (2 \cdot n + m) \cdot \vec{a}_2} \quad (2.21)$$

$$tg\theta = \frac{\sqrt{3} \cdot m}{2 \cdot n + m} \quad (2.22)$$

$$\theta = \arctg \frac{\sqrt{3} \cdot m}{2 \cdot n + m} \quad (2.23)$$

De acordo com a Equação 2.23, se o ângulo entre o vetor quiral e o vetor \vec{a}_1 for igual a 0° (zero graus) o deslocamento se dará apenas no sentido do vetor \vec{a}_1 , descrevendo movimentos de vai e vem entre três vértices de hexágonos adjacentes onde o enrolamento da folha formará nanotubos com conformações conhecidas como *zigzag* (TANAKA *et al*, 1999).

Com ângulo de 30° entre \vec{C}_h e \vec{a}_1 , o deslocamento se dará entre os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 onde os nanotubos formados são chamados *armchair*. Agora se θ estiver no intervalo de ($0^\circ < |\theta| < 30^\circ$), ou seja, entre 0° e 30° , porem maior que zero e menor que trinta graus, os nanotubos formados são classificados como *quiral*.

A Figura 2.9 ilustra representações esquemáticas de modelos de nanotubos *singlewalls* e *doublewalls* nas conformações *armchair* e *zigzag* de SiC.

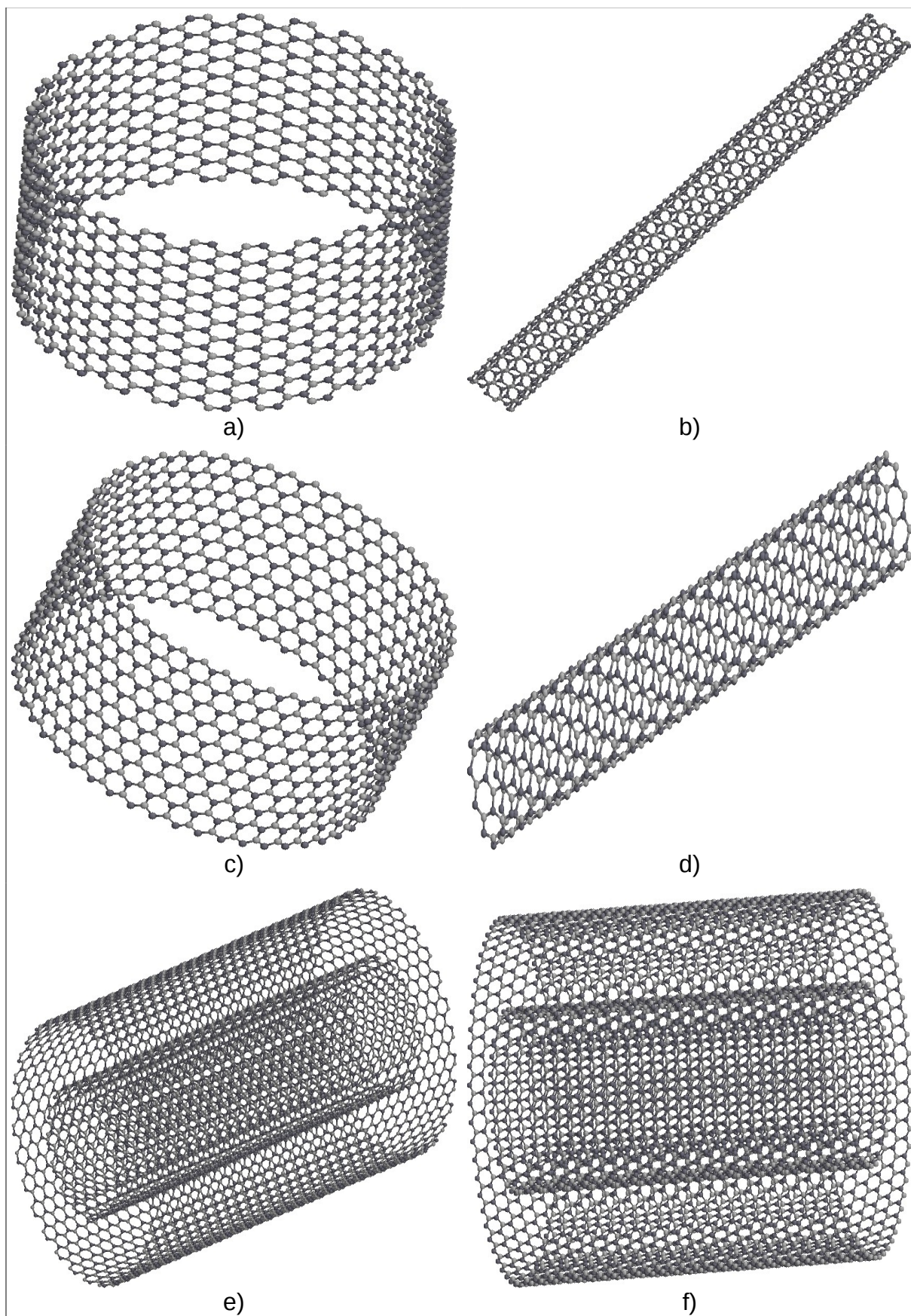


Figura 2.9 – Representações esquemáticas de nanotubos *singlewalls* armchair (a e b) zigzag (c e d), *doublewalls* armchair (e) e zigzag (f) de SiC

3 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 – A Equação de Schrödinger

Erwin Schrödinger elaborou uma equação fundamental capaz de descrever a energia de um sistema. Com base na óptica geométrica, no princípio de Fermat e na óptica ondulatória, Schrödinger estabeleceu uma equação que pudesse descrever o comportamento ondulatório da matéria. Do ponto de vista mecânico-quântico a determinação da estrutura e propriedades de um sistema de férmions se resume na resolução da Equação 3.1, que representa a Equação de Schrödinger independente do tempo e não relativística (SZABO, A., 1989; PARR, R.; YANG, W., 1994).

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

Na equação 3.1 H está representando o operador Hamiltoniano nuclear e eletrônico, Ψ a função de estado do sistema sob análise. O operador H pode ser expresso através da Equação 3.2.

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

Na Equação 3.2 os dois primeiros termos representam respectivamente a energia cinética dos elétrons e dos núcleos, o terceiro termo a interação atrativa entre núcleos e elétrons e os dois últimos termos as energias repulsivas das interações entre elétrons e núcleos respectivamente.

O termo Z_A representa a carga do átomo A , R_{AB} a distância entre os núcleos A e B e os termos ∇_i^2 e ∇_A^2 representam os operadores Laplacianos envolvendo a diferenciação com respeito às coordenadas do i -ésimo elétron e núcleo respectivamente.

Um dos objetivos da mecânica quântica ao longo dos anos foi a busca da solução exata da Equação de Schrödinger, porém isto só foi possível apenas para um sistema muito simples como o átomo de Hidrogênio (FOCK, 1930; HARTREE, 1935).

Para situações mais complexas é necessário fazer uso de algumas aproximações e simplificações como a aproximação de Born-Oppenheimer e a aproximação de Hartree-Fock (FOCK, 1930; HARTREE, 1935).

3.2 – Aproximação de Born-Oppenheimer – (ABO)

Em 1927, cerca de um ano após a publicação da Equação de Schrödinger, Max Born e Julius Robert Oppenheimer desenvolveram uma teoria que consiste em resolver a Equação de Schrödinger por partes, ou seja, dividir o hamiltoniano separando o movimento dos núcleos do movimento dos elétrons (BORN, M.; OPPENHEIMER, R., 1927).

Conhecida como Aproximação de Born-Oppenheimer ou teoria da perturbação a ideia parte do pressuposto de que, devido a massa dos elétrons ser muito menor que a massa dos núcleos (Cerca de 1840 vezes), estes se movem muito mais rapidamente e se adaptam quase que instantaneamente às mudanças sofridas pelos núcleos. Como consequência espera-se que a incerteza nas posições dos núcleos seja muito menor que a dos elétrons (SZABO, A., 1989).

Na ABO as posições espaciais dos núcleos são consideradas fixas com os elétrons responsáveis pela energia cinética do sistema, resolvendo a Equação de Schrödinger com o termo nuclear como uma constante (HAGEDORN, A., 1988). A ABO pode ser descrita a partir da Equação de Schrödinger, conforme mostra a Equação 3.3 a seguir.

$$H = \psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (3.3)$$

A Equação 3.3 pode ser resolvida primeiramente considerando-se os núcleos fixos e calculando-se os movimentos eletrônicos e em seguida calculando-se para o movimento nuclear, pois a aproximação de Born-Oppenheimer permite separar as equações de movimento dos núcleos e dos elétrons, uma vez que o Hamiltoniano da Equação de Schrödinger contém termos de energias cinética e potencial dos núcleos e elétrons e a interação entre ambos (HAGEDORN, A., 1988).

$$\hat{H} = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee} \quad 3.4$$

Cada termo na Equação 3.4 representa uma parcela das interações no sistema onde os subíndices N e e são para núcleos e elétrons respectivamente.

A seguir estão expressados separadamente cada um destes termos nas Equações 3.5 a 3.9

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2M_A} \sum_{A=1}^M \nabla_A^2 \quad 3.5$$

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \nabla_i^2 \quad 3.6$$

$$\hat{V}_{Ne} = -\frac{Z_A}{|r_i - R_A|} \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \quad 3.7$$

$$\hat{V}_{NN} = -\frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \quad 3.8$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{|r_i - r_j|} \sum_{i=1}^N \sum_{j < i}^M \quad 3.9$$

Da Equação 3.5 à Equação 3.9 os termos: T_N representa a energia cinética nuclear, T_e a energia cinética dos elétrons, V_{Ne} a energia potencial atrativa elétron-núcleo, V_{NN} a energia potencial repulsiva núcleo-núcleo e V_{ee} a energia potencial repulsiva elétron-elétron.

A primeira aproximação é feita pela separação da função de onda $\psi(r, R)$, escrita como um produto conforme Equação 3.10.

$$\psi(r, R) = \psi_{e\text{letr}}(r; R) \psi_N(R) \quad (3.10)$$

Na Equação 3.10 $\psi_{e\text{letr}}(r; R)$ é a função de quadrado integrável dependente das coordenadas eletrônicas e $\psi_N(R)$ representa a função que descreve as coordenadas nucleares. Substituindo a Equação 3.10 na 3.1 e o operador hamiltoniano pela Equação 3.4 tornam-se parâmetros externos da equação. Desta forma a Equação 3.11 pode descrever a energia total do sistema partindo da soma das energias no estado eletrônico e nuclear.

$$(T_N + T_e + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee}) \psi_{eletr}(r; R) \psi_N(R) = E \psi_{eletr}(r; R) \psi_N(R) \quad (3.11)$$

Devido a diferença entre massas de elétrons e núcleos, a segunda aproximação é conhecida como aproximação adiabática, onde o operador de energia cinética dos núcleos não tem influência na função de onda.

$$T_N \psi_{eletr}(r; R) \psi_N(R) = \psi_{eletr}(r; R) T_N \psi_N(R) \quad (3.12)$$

Reorganizando todos os termos da Equação 3.11 e separando as variáveis:

$$\psi_{eletr} T_N \psi_N + \psi_N T_{eletr} \psi_{eletr} + (V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee}) \psi_{eletr} \psi_N = E \psi_{eletr} \psi_N \quad (3.13)$$

$$\frac{1}{\psi_N} T_N \psi_N + \frac{+1}{\psi_{eletr}} T_{eletr} \psi_{eletr} + (V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee}) - E = 0 \quad (3.14)$$

$$\frac{1}{\psi_{eletr}} T_{eletr} \psi_{eletr} + (V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee}) = E - \frac{1}{\psi_N} T_N \psi_N = E(R) \quad (3.15)$$

$$(T_{eletr} + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee}) \psi_{eletr}(r; R) = H_{eletr} \psi_{eletr}(r; R) = E(R) \psi_{eletr}(r; R) \quad (3.16)$$

$$(T_N + E(R)) \psi_N(R) = H_N \psi_N(R) = E \psi_N(R) \quad (3.17)$$

A Equação 3.16 descreve a energia eletrônica para diversos valores fixos de R, assim como a Equação 3.17 para os núcleos pelo modo vibracional e rotacional das moléculas.

3.3 – Aproximação de Hartree-Fock

A Aproximação de Born-Oppenheimer contribui para facilitar a resolução da Equação de Schrödinger, porém o problema quântico de muitos corpos ainda é de solução não possível. A Equação de Schrödinger que descreve o movimento eletrônico pode ser escrita de forma mais compacta.

$$H \Psi(r) = E \Psi(r) \quad (3.18)$$

Uma das abordagens para solucionar este problema está na Aproximação de Hartree-Fock desenvolvida por Douglas Rayner Hartree e Vladimir Fock, cujo objetivo é transformar o problema de n corpos para n problemas de um só corpo,

contudo isso não fornece a resolução exata para vários elétrons.

A ideia parte da análise da função de onda Ψ da Equação 3.18 que depende das coordenadas dos n elétrons do sistema. Para simplificar, a AHF considera que a função Ψ pode ser escrita como a combinação de funções ψ dependentes das coordenadas de apenas um elétron.

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = [\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3)\dots\psi_n(r_n)] \quad (3.19)$$

Pode ser utilizada outras combinações, entretanto alguns fatores devem ser considerados, uma vez que os *férmions* são tidos como partículas de *spin* semi-preenchidos e de comportamento particular. Desta maneira a função Ψ deve ser anti-simétrica em relação à troca de quaisquer dois elétrons.

O princípio da exclusão de Pauli diz que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado. Partindo-se do comportamento de que cada elétron se comporta como uma função de onda independente, ψ_{elctr} , passa a ser escrita como um produto de orbitais eletrônicos spin-moleculares:

$$\psi_{EL} = \varphi_1^s(\chi_1) \cdot \varphi_2^s(\chi_2) \cdot \dots \cdot \varphi_n^s(\chi_n) \quad (3.20)$$

Na Equação 3.19 χ_i representa as coordenadas espaciais do i -ésimo elétron de *spin* s e φ_n o n -ésimo estado eletrônico molecular. Em um sistema de $\frac{N}{2}$ φ_n associado a spins α ou β , para atender ao princípio da exclusão de Pauli, a função de onda total é expressa como um produto anti-simétrico das $\frac{N}{2}$ funções de onda eletrônica. Através de determinantes é possível fazer o produto da função ψ e escrever a função Ψ mais facilmente.

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \psi_3(r_1) & \dots & \psi_n(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \psi_3(r_2) & \dots & \psi_n(r_2) \\ \psi_1(r_3) & \psi_2(r_3) & \psi_3(r_3) & \dots & \psi_n(r_3) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(r_n) & \psi_2(r_n) & \psi_3(r_n) & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (3.21)$$

Os determinante muito utilizados para representação da função de onda Ψ são os Determinantes de Slater – SD (*Slater Determinant*) (SLATER, 1951).

$$\Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{X}_1) & \phi_2(\vec{X}_1) & \dots & \phi_N(\vec{X}_1) \\ \phi_1(\vec{X}_1) & \phi_2(\vec{X}_1) & \dots & \phi_N(\vec{X}_1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(\vec{X}_N) & \phi_2(\vec{X}_N) & \dots & \phi_N(\vec{X}_N) \end{vmatrix} \quad (3.22)$$

As funções ϕ no Determinante de Slater são ortonormais, representam os spin-orbitais e pode ser utilizado por qualquer número de determinantes para escrever a função de onda. A opção mais simplificada está em escrever a função eletrônica como único Determinante de Slater, onde cada estado eletrônico é representado por uma única configuração.

Como consequência, o método HF trata as repulsões inter-eletrônicas em média, não levando em consideração a correlação eletrônica, ou seja, a movimentação independente de um elétron em relação a outros vizinhos.

3.4 – A Equação de Hartree-Fock-Roothaan

A resolução das equações de HF torna-se difícil devido a complexidade e multiplicidade das funções. A expansão dos orbitais em conjunto fixo de funções de base foi proposto por (ROOTHAN, 1951) para limitar a variação dos orbitais. Este método é conhecido como método de Hartree-Fock-Roothaan.

Segundos (SANTOS, 2000) a equação de Hartree-Fock-Roothaan pode ser expressa na forma de matriz de acordo com a equação 3.23.

$$FC = SC\epsilon_i \quad (3.23)$$

Onde F representa a matriz de Fock para o efeito médio do campo de todos os elétrons sobre um elétron em determinado orbital, S representa a matriz de recobrimento dos orbitais, ϵ representa a matriz diagonal onde cada ϵ_i é a energia de um elétron no orbital i .

3.5 – Métodos semi-empíricos

São chamados semi-empíricos os métodos que se baseiam na parametrização, a partir de dados experimentais ou empíricos. Tem-se como principal objetivo o tratamento quantitativo das propriedades de uma molécula, apoiado na confiabilidade dos resultados e baixo custo (DEWAR *et al*, 1985).

Os dados experimentais são fundamentais para a exatidão dos resultados. Em um cálculo complexo o tempo computacional pode ser vantajoso com a utilização destes métodos, uma vez que a velocidade dos cálculos pode aumentar, de forma considerável, a partir de informações experimentais (DEWAR *et al*, 1985).

Os métodos semi-empíricos buscam a resolução da Equação de Schrödinger para sistemas grandes, considerando apenas as interações dos elétrons de valência dos átomos do sistema. Os métodos AM1 (Austin Model 1) e MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) são dois dos métodos semi-empíricos mais conhecidos.

Nestes dois métodos as contribuições dos elétrons de um mesmo átomo em uma molécula se dão pelos valores experimentais de átomos isolados quando as integrais de dois centros são consideradas parâmetros ajustáveis do método, como o calor de formação, o potencial de ionização, o momento de dipolo e a geometria da molécula (DEWAR *et al*, 1985).

O método AM1 é considerado uma nova versão do MNDO um pouco melhor onde resolve a questão da repulsão entre núcleos. Através do AM1 foram parametrizadas as integrais dos átomos H, B, C, Si, N, O, S, F, Cl, Br, I, Hg e Zn (ROCHA *et al*, 2006).

3.6 – Métodos *ab initio*

Métodos *ab initio* cuja expressão latina significa “ desde o princípio” são métodos que buscam a resolução das auto-funções pelo Hamiltoniano fundamental sem parametrizações, ou seja, partindo-se apenas das constantes fundamentais considerando-se todas as interações eletrônicas em uma molécula (PARR *et al*, 1950).

Apresenta como vantagens a confiabilidade e exatidão dos resultados para

sistemas de poucos átomos servindo como parâmetro para conferir o desempenho de outros resultados calculados com métodos semi-empíricos, entretanto em sistemas muito grandes pode tornar o tempo computacional alto devido ao grande número de combinações causadas pelo elevado número de auto-funções.

3.7 – A Teoria do Funcional da Densidade - DFT

A Teoria do Funcional da Densidade – DFT (*Density Functional Theory*) é um método computacional como uma alternativa aos tradicionais métodos semi-empíricos e *ab initio* (HOHENBERG - KOHN, 1964; KOHN - SHAM, 1965).

Formulada inicialmente por Hohenberg e Kohn, nos trabalhos com gás de elétrons não homogêneos e também por Kohn e Sham, no trabalho com equações auto-consistente, esta teoria busca o estudo das propriedades fundamentais, principalmente a energia, de sistemas moleculares baseada na determinação da densidade eletrônica.

O desenvolvimento da DFT foi influenciada por trabalhos de Thomas, Fermi, Dirac e Slater para obtenção de propriedades eletrônicas a partir da função densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, sem a necessidade da função de onda de n elétrons, reduzindo assim o número de coordenadas tridimensionais, antes independentes para cada elétron, para apenas uma mais simples (THOMAS, 1927; FERMI, 1927; DIRAC, 1931 e SLATER, 1937).

A densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ é considerada uma variável fundamental baseada na interação entre elétrons e núcleos ou campos externos conhecido como potencial externo V , levando à energia do estado fundamental ou funcional.

3.7.1 – As Equações de Kohn-Sham

Os teoremas de Hohenberg-Kohn levam à densidade do estado fundamental. Com este objetivo (KOHN, W.; SHAM, L., 1965) desenvolveram equações para encontrar a densidade e a energia total do sistema no estado fundamental, considerando um sistema imaginário de partículas não interativas com a mesma densidade eletrônica de um sistema real.

$$H_{KS} = \sum_j^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_j^2 + v^{eff}(\vec{r}_j) \right] \quad (3.24)$$

De acordo com a Equação 3.24 H_{KS} representa o hamiltoniano do sistema de n partículas livres e v^{eff} representa o potencial efetivo de Kohn-Sham onde as partículas se movem sob a ação de um certo potencial efetivo, incluindo o potencial externo que atua sob os elétrons, bem como a interação entre eles. O termo de Hartree contribui para essa interação (PERDEW, J.; WANG, Y., 1992).

$$v^{Hartree}[n(\vec{r})] = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (3.25)$$

A função de onda do sistema imaginário de partículas não interativas é o Determinante de Slater das n funções individuais (Equação 3.18).

Encontrar o funcional adequado da energia de troca e correlação é a maior dificuldade no método de Kohn-Sham. O funcional do gás uniforme de elétrons é um funcional de troca e correlação indicado como uma aproximação, conhecida como Aproximação da Densidade Local – LDA (*Local Density Approximation*).

3.8 – Funcionais de troca e correlação

3.8.1 – Aproximação da Densidade Local – (LDA)

A correlação eletrônica no modelo do gás uniforme de elétrons leva a uma aproximação mais generalizada conhecida como LDA (*Local Density Approximation*), uma representação simplificada do potencial de troca-correlação com caráter local, apresentando tratamento exato para a energia cinética (BECKE, A., 1992).

A LDA é utilizada para sistemas onde a densidade de carga varia muito pouco em escala atômica. Cada região da molécula comporta-se como um gás uniforme de elétrons. A energia de troca-correlação total é obtida integrando o espaço total da molécula, conforme mostrado na Equação 3.26 a seguir (BECKE, A., 1992).

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \varepsilon_{xc}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (3.26)$$

Na Equação 3.26 $V_{xc}^{LDA}(r)$ é o potencial LDA e ε_{xc} é a energia de troca-correlação (*exchange-correlation*) do gás uniforme de elétrons de densidade ρ associada ao potencial LDA (PARR, R.; YANG, W., 1994).

O funcional LDA tem problemas quando aplicado a sistemas reais que não se comportam como um gás homogêneo como, por exemplo, quando superestima a energia de correlação em 100% (cem por cento). Tentativas para auxiliar na aproximação LDA tem sido realizadas com a introdução das chamadas correções não-locais (PARR, R.; YANG, W., 1994).

3.8.2 – Aproximação do Gradiente Generalizado – (GGA)

A GGA (*Generalized Gradient approximation*) busca auxiliar na correção do potencial LDA com erros menores que 1% (um por cento) para energias de troca, onde utiliza-se a expressão simples e precisa para o gradiente (PERDEW, J.; ZUNTER, A., 1981).

$$E_x^{GGA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} F(s) dr \quad (3.27)$$

Existem diversos funcionais GGA na forma como as funções são escritas e compostas, com muitas combinações diferentes possíveis, tais como BP, BLYP, BVWN e PW, cujas iniciais derivam da composição das contribuições individuais. O funcional BLYP, por exemplo, tem o termo de troca (exchange) proposto por Becke e o de correlação proposto por Lee, Yang e Parr (BECKE, A.; LEE, C.; YANG, W.; PARR, R., 1988).

Existe a forma híbrida através da combinação dos funcionais de troca-correlação com o termo de exchange do método HF levando ao funcional B3LYP (BECKE, A.; LEE, C.; YANG, W.; PARR, R., 1988).

4 - METODOLOGIA

Nesta pesquisa realizou-se um estudo teórico com modelos de nanotubos *singlewalls* e *doublewalls* de SiC nas conformações *armchair* e *zigzag*. Na realização dos cálculos de energia procurou-se fazer a otimização de cada estrutura na busca da estrutura de menor energia, ou seja, a mais estável.

Todos os modelos e coletas de resultados foram obtidos através da elaboração de algoritmos em linguagem de programação *shell-Bash* do Linux, onde alguns destes programas estão dispostos no apêndice A.

Para a visualização das imagens e dos gráficos utilizou-se aplicativos, tais como GNUPLOT, RASMOL e MOLDEN (SAYLE, 1995; GNUPLOT, 2012; MOLDEN, 2012).

4.1 – A nomenclatura dos modelos de nanotubos

4.1.1 – *Singlewalls*

Os algoritmos para a construção dos modelos de nanotubos *singlewalls*, nas conformações *armchair* e *zigzag*, com diferentes diâmetros e alturas, foram elaborados baseados no conhecimento prévio das respectivas coordenadas espaciais dos átomos de carbono e silício, quando descritos intercaladamente em torno de uma circunferência de raio R . Estes algoritmos estão no Apêndice A.

Para os modelos de conformação *armchair* definiu-se como LR (Ligação Radial) a ligação entre os átomos de carbono e silício, no sentido horizontal do nanotubo e LI (Ligação Inclinada) a ligação perpendicular ao eixo XY, conforme demonstrado na Figura 4.1 (a). (MORAES, 2008), por sua vez, nomeou estas ligações de d_b e d_a .

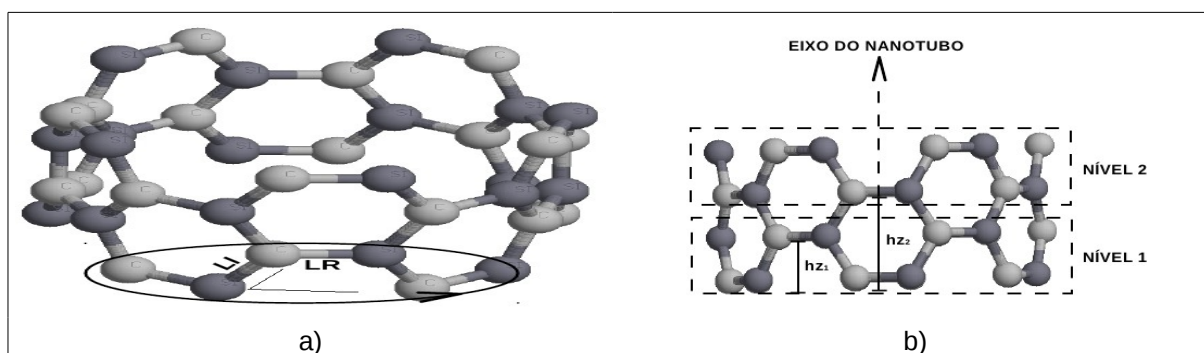


Figura 4.1 – Representação esquemática de ligações (a) e níveis (b) em *singlewalls armchair* de SiC

Após as unidades de carbono e silício serem distribuídas em toda a circunferência tem-se, o que foi definido como um nível, conforme mostrado na Figura 4.1. (b). Para a obtenção do nível seguinte fez-se a translação referente a duas distância inclinadas, no sentido do eixo Z do nanotubo e distribuiu-se novamente o total de unidades do primeiro nível em toda circunferência, obtendo com isso o segundo nível. Este procedimento pode ser repetido por quantos níveis se desejar ou até todo o número de átomos do nanotubo ser completado .

Na Figura 4.1 (a) e (b) temos ilustrado um modelo de nanotubo *singlewall* na conformação *armchair* com dois níveis tendo cada um destes níveis 24 átomos, perfazendo um total de 48 átomos em todo o nanotubo.

Para os modelos de conformação *singlewalls zigzag* definiu-se como LV (Ligação Vertical) a ligação entre os átomos de carbono e silício, no sentido do eixo do nanotubo e LI (Ligação Inclinada) a ligação perpendicular ao eixo XY, conforme demonstrado na Figura 4.2 (a). Nas estruturas *zigzag* apenas as LI contribuem para encontrar o diâmetro, enquanto nos modelos *armchair* o diâmetro está em função de LI e LR.

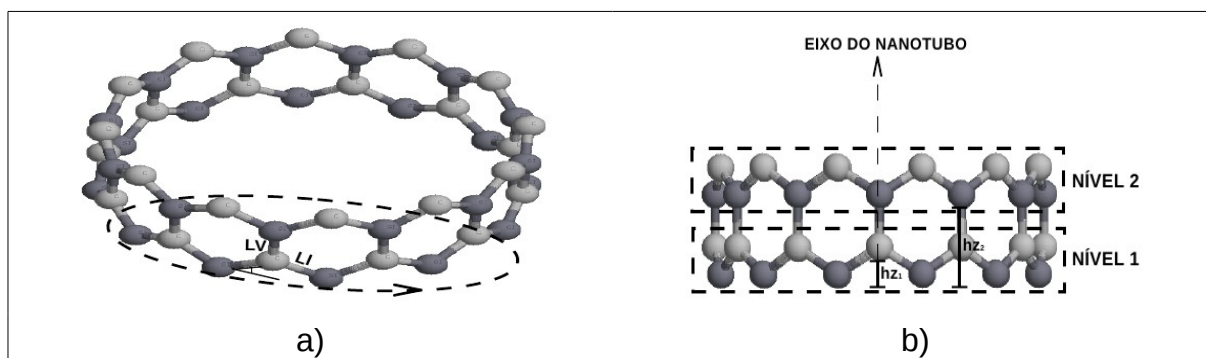


Figura 4.2 – Representação esquemática de ligações (a) e níveis (b) em *singlewalls zigzag* de SiC

Também pode ser notado que as unidade de SiC se mantem simétricas nas duas extremidades do nanotubo nas estruturas *armchair*, enquanto nas estruturas *zigzag* ocorre uma inversão entre as duas pontas.

Podemos observar esta diferença na Figura 4.2 (a) e (b) que ilustra um modelo de nanotubo de SiC com total de 48 átomos distribuídos em dois níveis de 24 átomos cada, onde os átomos de silício (coloração cinza escuro) estão na parte inferior nos vértices dos hexágonos e mais próximos da extremidade, enquanto os

carbonos se encontram mais no centro. Já na outra ponta ocorre a inversão para os átomos de carbono (coloração cinza claro).

Podemos conferir estas diferenças nestes dois tipos de conformações em outros modelos conforme mostra a Figura 4.3 que ilustra modelos de nanotubos *singlewalls armchair* e *zigzag*, com vistas laterais, para visualização dos níveis e vistas superiores, para visualização dos diâmetros.

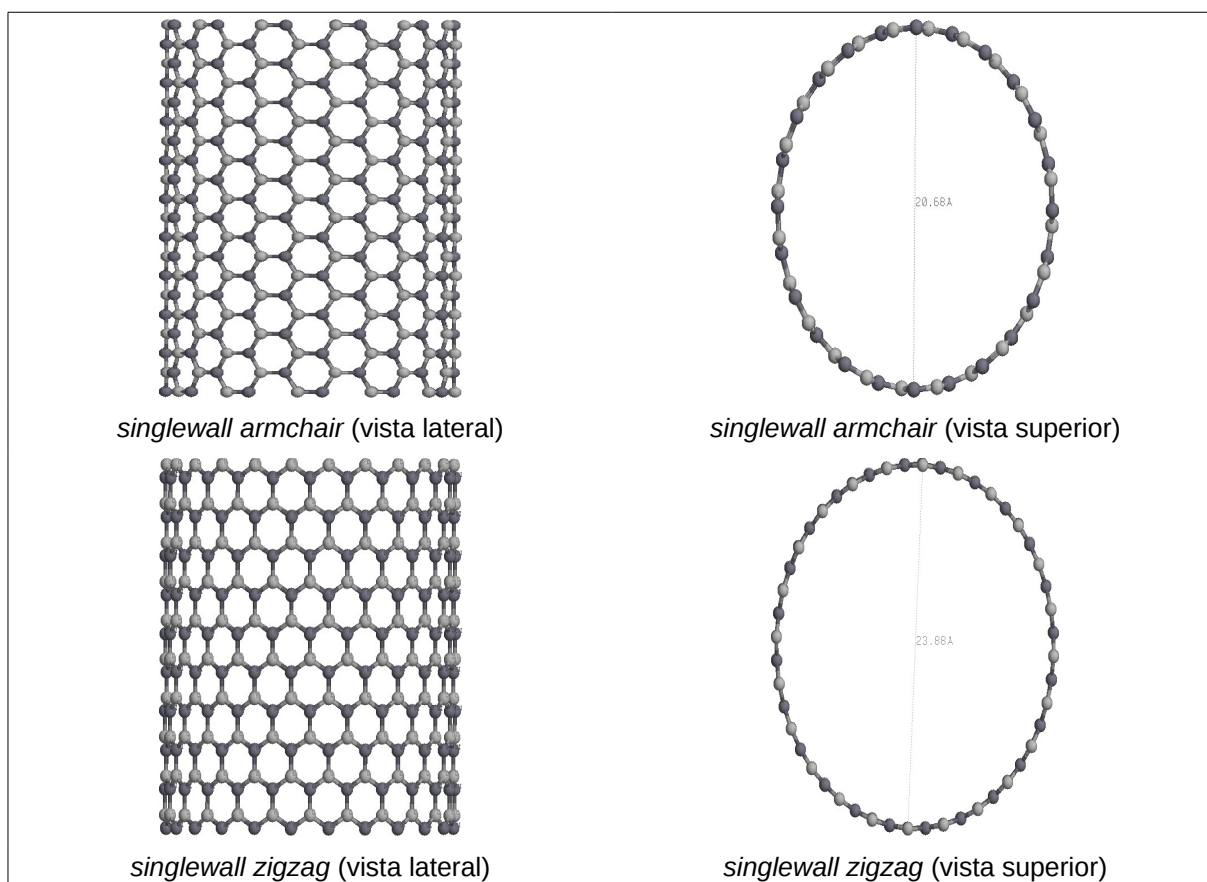


Figura 4.3 – Modelos de nanotubos *singlewalls armchair* e *zigzag* de SiC com dez níveis com vistas laterais e superiores

4.1.2 – Doublewalls

A metodologia de identificação dos modelos de nanotubos *doublewalls armchair* e *zigzag* de SiC seguiu-se conforme os *singlewalls*. A diferença entre *singlewalls* e *doublewalls* está no número de camadas e a possibilidade de combinação das conformações e número de níveis entre os dois tubos.

Por exemplo, há a possibilidade de um nanotubo *doublewall* ter conformação *armchair* no tubo interno e *zigzag* no externo, possuir uma altura maior no tubo interno (por exemplo, dez níveis) e menor no externo (por exemplo, cinco níveis) ou o contrário.

Para melhor uniformidade, manteve-se como padrão a sistematização de conformações e número de níveis (altura) tanto no tubo interno quanto no externo. Desta forma um nanotubo *doublewall armchair* é formado por dois tubos coaxiais, de mesma altura, ambos na conformação *armchair*. O mesmo raciocínio segue para os modelos *doublewalls zigzag*.

Na Figura 4.4 podemos visualizar exemplos de modelos de nanotubos *doublewalls armchair* e *zigzag* com dez níveis onde é possível observar as duas diferentes conformações e os valores dos diâmetros internos e externos separadamente.

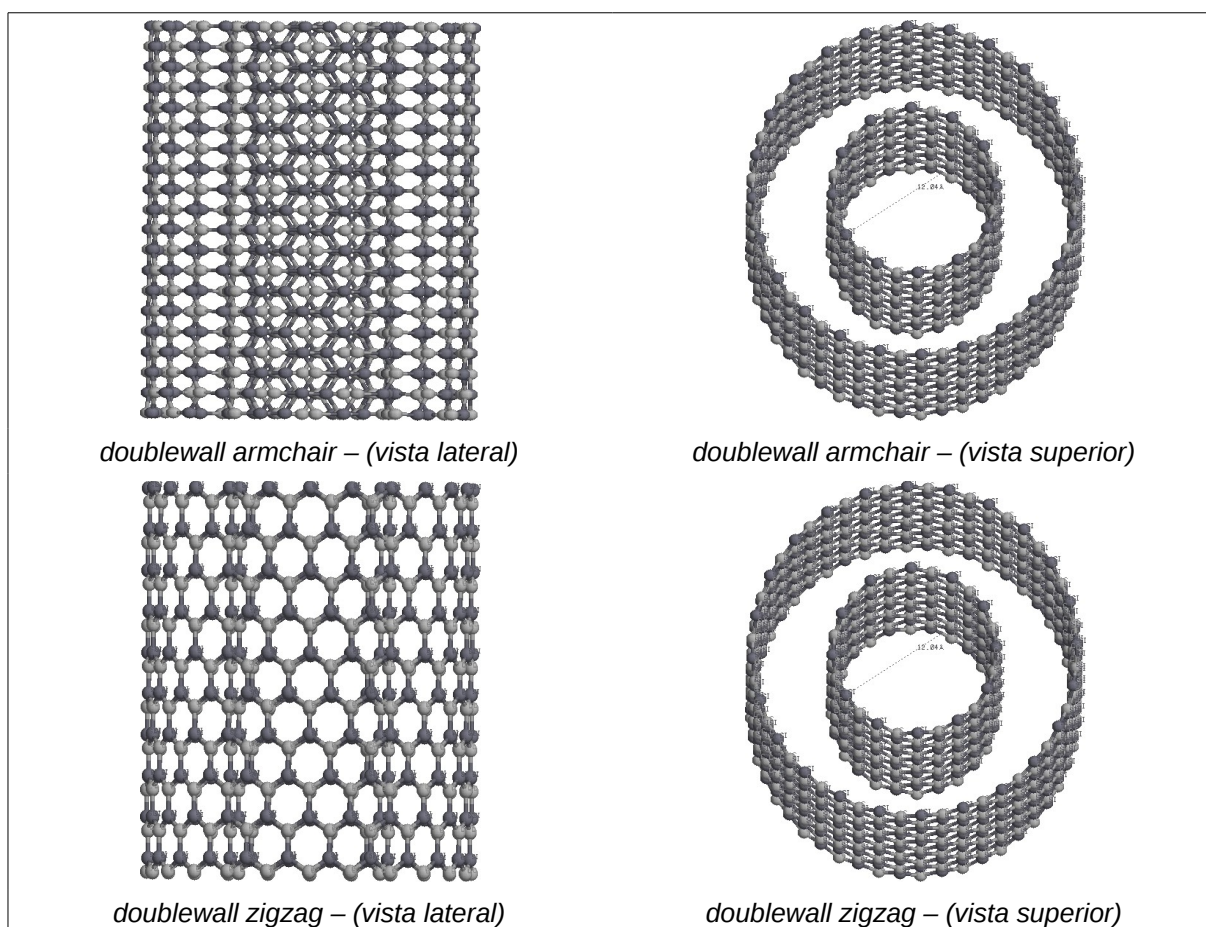


Figura 4.4 – Modelos de nanotubos *doublewalls armchair* e *zigzag* com dez níveis com vistas laterais e superiores

4.1.3 – Notação específica para *singlewalls*

Baseado nas explicações da seção 2.4 sobre o enrolamento de uma folha de grafeno para a geração de modelos de nanotubos *singlewalls* de SiC, de acordo com o tipo de conformação, altura e total de átomos, neste trabalho foi desenvolvida uma equação referencial para a elaboração de uma notação padrão utilizada na identificação dos modelos *singlewalls* (Equação 4.1) e outra para os *doublewalls*.

$$(n, m)_h = [2(n, m)]h \quad (4.1)$$

Os termos n e m na primeira parte da Equação 4.1 classifica o modelo *singlewall* quanto ao tipo de conformação. Segundo (TANAKA *et al*, 1999), se n for igual a m ($n=m$) os nanotubos são do tipo *armchair* como, por exemplo (2,2), (3,3), (4,4), (5,5), (6,6), (7,7), (8,8), (9,9), (10,10), (11,11) e assim por diante.

Em outra situação, quando n for diferente de m e m for igual a zero ($n \neq m; m=0$), os modelos são do tipo *zigzag* como, por exemplo (2,0), (3,0), (4,0), (5,0), (6,0), (7,0), (8,0), (9,0), (10,0), (11,0) e assim por diante.

Agora se n for diferente de m e de zero ($n \neq m \neq 0$) os nanotubos são do tipo *quiral* como, por exemplo (4,2), (6,4), (8,6), (10,8), (12,10) entre outros.

Os termos n e m representam as unidades de SiC para cada nível e o termo subscrito h representa o número total de níveis, ou seja, a altura do tubo quando visto lateralmente no plano XY.

Conforme o balanço estequiométrico na unidade de SiC, para cada átomo de carbono tem-se um átomo de silício. A combinação de n e m na segunda parte da Equação 4.1 ($2(n, m)$) fornece o número total de átomos por níveis. Por exemplo, um nanotubo com apenas um nível, preenchido por oito átomos, tem quatro átomos de carbono para cada quatro silício, ou seja, quatro unidades de SiC. Se o modelo é *armchair* indica que, para o deslocamento no sentido de n tem-se um no sentido de m , como são dois deslocamentos em n e dois em m , e n é igual a m , $2(2,2)$, fazendo a somatória temos um total de oito átomos em um único nível, podendo ser representado por (2,2).

Se o modelo é *zigzag* indica que, para o deslocamento no sentido de n tem-se 0 (zero) no sentido de m , como são dois deslocamentos em n e dois em m , e n é

diferente de m , $2(4,0)$, fazendo a somatória temos um total de oito átomos em um único nível, podendo ser representado por $(4,0)$.

Para finalizar a explicação da segunda parte da Equação 4.1, a combinação de n , m e h , $([2(n,m)]h)$, fornece o número total de átomos em todo nanotubo. Se antes a combinação de n e m fornecia o número de átomos por nível, agora o subíndice h indica o movimento translacional no sentido de crescimento do tubo que neste caso é dividido em níveis.

Um modelo de nanotubo *singlewall* com dezesseis átomos no total por exemplo, pode ser representado como $(2,2)_2$ para a conformação *armchair* e $(4,0)_2$ para *zigzag*. Esta simbologia está indicando que os modelos são compostos por dois níveis, representados pelos subíndices h , onde cada um destes níveis tem oito átomos, perfazendo um total de dezesseis átomos em toda a estrutura.

Neste exemplo citado a representação estequiométrica Si_8C_8 mostra que há oito átomos de carbono e oito de silício na estrutura, entretanto não informa qual o tipo de conformação. Se os modelos *singlewalls* deste trabalho fossem representados desta forma, causaria dificuldades na identificação dos dois isômeros uma vez que, tanto o *armchair* como o *zigzag*, apresentam a mesma fórmula molecular (Si_8C_8), porém com diferentes conectividades entre os átomos adjacentes.

A partir da Equação 4.1 desenvolveu-se a Equação 4.2 como uma forma específica para separar e identificar todos os nanotubos *singlewalls*, inclusive os isômeros.

$$s - at_1at_2 - (n, m)_h \quad (4.2)$$

Na Equação 4.2 o termo s vem de *singlewall*, está em minúsculo, pois caso estivesse maiúsculo poderia ser confundido com o elemento químico enxofre (S). Os termos at_1 e at_2 representam os dois elementos químicos que compõem os nanotubos (C e Si).

A parte final da equação, $(n, m)_h$, segue a explicação do item anterior para identificação do tipo de conformação, número de átomos por níveis, número de níveis (altura) e total de átomos em toda a estrutura. Conforme explicado anteriormente a combinação dos termos n e m no interior dos parênteses fornece o tipo de conformação bem como o número de átomos por níveis e a combinação de

n , m e h o número total de átomos no nanotubo.

Na Tabela 4.1 a seguir algumas informações sobre modelos de nanotubos *singlewalls* nas conformações *armchair* e *zigzag* de SiC com oito átomos por níveis estão relacionadas, em ordem crescente do número de níveis, onde é possível comparar diferenças e similaridades nas representações. De acordo com esta tabela o número total de átomos cresce com o aumento da altura e diâmetro do nanotubo.

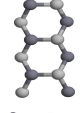
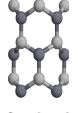
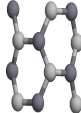


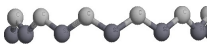
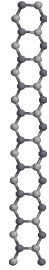
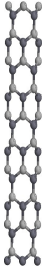
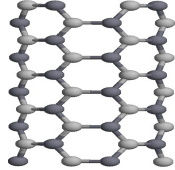
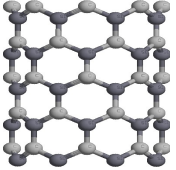
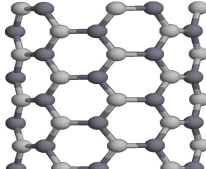
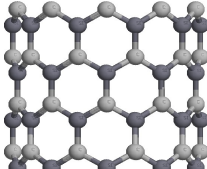
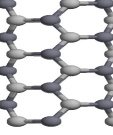

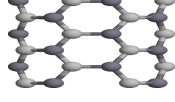
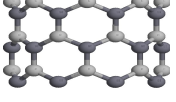

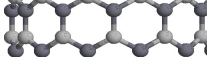
Tabela 4.1 – Informações sobre notações específicas para identificação de modelos *singlewalls armchair* e *zigzag* de SiC

Nanotubo	conformação	Estequiometria	Átomos por nível	Número de níveis	Total de átomos
s-SiC-(2,2) ₁	<i>armchair</i>	Si ₄ C ₄	8	1	8
s-SiC-(2,2) ₂	<i>armchair</i>	Si ₈ C ₈	8	2	16
s-SiC-(2,2) ₃	<i>armchair</i>	Si ₁₂ C ₁₂	8	3	24
s-SiC-(2,2) ₄	<i>armchair</i>	Si ₁₆ C ₁₆	8	4	32
s-SiC-(2,2) ₅	<i>armchair</i>	Si ₂₀ C ₂₀	8	5	40
s-SiC-(2,2) ₆	<i>armchair</i>	Si ₂₄ C ₂₄	8	6	48
s-SiC-(2,2) ₇	<i>armchair</i>	Si ₂₈ C ₂₈	8	7	56
s-SiC-(2,2) ₈	<i>armchair</i>	Si ₃₂ C ₃₂	8	8	64
s-SiC-(2,2) ₉	<i>armchair</i>	Si ₃₆ C ₃₆	8	9	72
s-SiC-(2,2) ₁₀	<i>armchair</i>	Si ₄₀ C ₄₀	8	10	80
s-SiC-(4,0) ₁	<i>zigzag</i>	Si ₄ C ₄	8	1	8
s-SiC-(4,0) ₂	<i>zigzag</i>	Si ₈ C ₈	8	2	16
s-SiC-(4,0) ₃	<i>zigzag</i>	Si ₁₂ C ₁₂	8	3	24
s-SiC-(4,0) ₄	<i>zigzag</i>	Si ₁₆ C ₁₆	8	4	32
s-SiC-(4,0) ₅	<i>zigzag</i>	Si ₂₀ C ₂₀	8	5	40
s-SiC-(4,0) ₆	<i>zigzag</i>	Si ₂₄ C ₂₄	8	6	48
s-SiC-(4,0) ₇	<i>zigzag</i>	Si ₂₈ C ₂₈	8	7	56
s-SiC-(4,0) ₈	<i>zigzag</i>	Si ₃₂ C ₃₂	8	8	64
s-SiC-(4,0) ₉	<i>zigzag</i>	Si ₃₆ C ₃₆	8	9	72
s-SiC-(4,0) ₁₀	<i>zigzag</i>	Si ₄₀ C ₄₀	8	10	80

Conforme a Tabela 4.1 os dois nanotubos representados por s-SiC-(4,0)₁ e s-SiC-(2,2)₁ são diferentes, embora tenham a mesma representação química (Si₄C₄). No primeiro caso a conformação é *zigzag* e, no segundo *armchair*. Estes dois modelos são exemplos de isômeros, uma vez que possuem a mesma fórmula molecular (Si₄C₄). A Equação 4.2 é fundamental na identificação destes exemplos.

Na Tabela 4.2 podemos visualizar uma relação de alguns dos isômeros de nanotubos *singlewalls armchair* e *zigzag* estudados neste trabalho. Os modelos isômeros estão separados em grupos de acordo com as representações estequiométricas, as notações padronizadas para cada isômero e as representações esquemáticas destes modelos para melhor visualização dos detalhes em cada estrutura.

Tabela 4.2 – Relação de alguns dos isômeros de nanotubos *singlewalls armchair* e *zigzag*

Estequiometria	Nº total átomos	Notação <i>armchair</i>	Notação <i>zigzag</i>	Representação esquemática	
				<i>armchair</i>	<i>zigzag</i>
$\text{Si}_{12}\text{C}_{12}$	24	s-SiC-(2,2) ₃	s-SiC-(4,0) ₃		
$\text{Si}_{12}\text{C}_{12}$	24	s-SiC-(3,3) ₂	s-SiC-(6,0) ₂		
$\text{Si}_{12}\text{C}_{12}$	24	s-SiC-(6,6) ₁	s-SiC-(12,0) ₁		
$\text{Si}_{40}\text{C}_{40}$	80	s-SiC-(2,2) ₁₀	s-SiC-(4,0) ₁₀		
$\text{Si}_{40}\text{C}_{40}$	80	s-SiC-(4,4) ₅	s-SiC-(8,0) ₅		
$\text{Si}_{40}\text{C}_{40}$	80	s-SiC-(5,5) ₄	s-SiC-(10,0) ₄		
$\text{Si}_{24}\text{C}_{24}$	48	s-SiC-(3,3) ₄	s-SiC-(6,0) ₄		
$\text{Si}_{24}\text{C}_{24}$	48	s-SiC-(4,4) ₃	s-SiC-(8,0) ₃		
$\text{Si}_{24}\text{C}_{24}$	48	s-SiC-(6,6) ₂	s-SiC-(12,0) ₂		

Conforme elucidado na seção anterior, nanotubos isômeros possuem o mesmo número total de átomos que podem estar distribuídos em diferentes conformações, alturas ou diâmetros. Como mostrado na Tabela 4.2, o modelo *singlewall* s-SiC-(2,2)₃ tem vinte e quatro átomos assim como seus isômeros: s-SiC-(4,0)₃, s-SiC-(3,3)₂, s-SiC-(6,0)₂, s-SiC-(6,6)₁ e s-SiC-(12,0)₁.

Embora a representação estequiométrica nestes seis exemplos seja a mesma, (Si₁₂C₁₂), a diferença entre ambos está nas conformações, número de átomos por níveis ou número de níveis. No primeiro isômero (s-SiC-(2,2)₃) temos oito átomos distribuídos em três níveis na conformação *armchair* enquanto no segundo (s-SiC-(4,0)₃) temos os mesmos oito átomos distribuídos em três níveis, entretanto na conformação *zigzag*. O mesmo raciocínio segue para o restante do grupo.

4.1.4 – Notação específica para *doublewalls*

A notação padrão para os modelos de nanotubos *doublewalls* de SiC foi mais precisa, uma vez que o número de combinações é maior. Similarmente aos *singlewalls*, a representação química de um nanotubo *doublewall* com 240 átomos por exemplo, baseada na estequiometria dos átomos de carbono e silício, pode ser representada por Si₁₂₀C₁₂₀. Esta informação, entretanto, não esclarece detalhes sobre os dois tubos, interno e externo, como tipo de conformação entre ambos, o diâmetro ou a quantidade de níveis.

Diante dessa situação a Equação 4.3 foi escrita para identificação estes tubos duplos, bem como seus isômeros.

$$d - at_1at_2 - (n,m)_h - @ - (n,m)_h \quad (4.3)$$

Interpretando a Equação 4.3: da esquerda para a direita, o termo *d* vem de *doublewalls*. Semelhantemente à metodologia utilizada para identificação dos *singlewalls*, os termos *at₁at₂* identificam os tipos de átomos que compõem o modelo, neste caso tanto o tubo interno quanto o externo são formados pelos mesmos átomos.

Na sequência, a primeira combinação $(n,m)_h$ serve para a identificação do nanotubo interno e suas particularidades como tipo de conformação, diâmetro e

altura. O caracter $-@-$ indica que há um nanotubo inserido em outro nanotubo de maior diâmetro que está representado pela segunda combinação de n , m e h na parte final da Equação 4.3.

Esta nova simbologia auxilia bastante na identificação e separação de cada modelo *doublewall*, principalmente entre seus isômeros.

A Tabela 4.3 mostra uma relação de modelos *doublewalls* com suas notações padronizadas e suas particularidades tais como, tipos de conformações, número de átomos por níveis, número de níveis dos tubos internos e externos e total de átomos em todo o modelo coaxial, onde podemos comparar semelhanças e diferenças entre isômeros.

Tabela 4.3 – Informações sobre notações específicas para identificação de modelos *doublewalls armchair* e *zigzag* de SiC

Nanotubo	Estequiometria	Conformação	Nº átomo NT interno	Nº átomo NT externo	Nº de níveis	Nº total Átomos
d-SiC-(2,2) ₁ -@-(4,4) ₁	Si ₁₂ C ₁₂	<i>armchair</i>	8	16	1	24
d-SiC-(2,2) ₂ -@-(4,4) ₂	Si ₂₄ C ₂₄	<i>armchair</i>	16	32	2	48
d-SiC-(2,2) ₃ -@-(4,4) ₃	Si ₃₆ C ₃₆	<i>armchair</i>	24	48	3	72
d-SiC-(2,2) ₄ -@-(4,4) ₄	Si ₄₈ C ₄₈	<i>armchair</i>	32	64	4	96
d-SiC-(2,2) ₅ -@-(4,4) ₅	Si ₆₀ C ₆₀	<i>armchair</i>	40	80	5	120
d-SiC-(2,2) ₆ -@-(4,4) ₆	Si ₇₂ C ₇₂	<i>armchair</i>	48	96	6	144
d-SiC-(2,2) ₇ -@-(4,4) ₇	Si ₈₄ C ₈₄	<i>armchair</i>	56	112	7	168
d-SiC-(2,2) ₈ @-(4,4) ₈	Si ₉₆ C ₉₆	<i>armchair</i>	64	128	8	192
d-SiC-(2,2) ₉ -@-(4,4) ₉	Si ₁₀₈ C ₁₀₈	<i>armchair</i>	72	144	9	216
d-SiC-(2,2) ₁₀ -@-(4,4) ₁₀	Si ₁₂₀ C ₁₂₀	<i>armchair</i>	80	160	10	240
d-SiC-(4,0) ₁ -@-(8,0) ₁	Si ₁₂ C ₁₂	<i>zigzag</i>	8	16	1	24
d-SiC-(4,0) ₂ -@-(8,0) ₂	Si ₂₄ C ₂₄	<i>zigzag</i>	16	32	2	48
d-SiC-(4,0) ₃ -@-(8,0) ₃	Si ₃₆ C ₃₆	<i>zigzag</i>	24	48	3	72
d-SiC-(4,0) ₄ -@-(8,0) ₄	Si ₄₈ C ₄₈	<i>zigzag</i>	32	64	4	96
d-SiC-(4,0) ₅ -@-(8,0) ₅	Si ₆₀ C ₆₀	<i>zigzag</i>	40	80	5	120
d-SiC-(4,0) ₆ -@-(8,0) ₆	Si ₇₂ C ₇₂	<i>zigzag</i>	48	96	6	144
d-SiC-(4,0) ₇ -@-(8,0) ₇	Si ₈₄ C ₈₄	<i>zigzag</i>	56	112	7	168
d-SiC-(4,0) ₈ -@-(8,0) ₈	Si ₉₆ C ₉₆	<i>zigzag</i>	64	128	8	192
d-SiC-(4,0) ₉ -@-(8,0) ₉	Si ₁₀₈ C ₁₀₈	<i>zigzag</i>	72	144	9	216
d-SiC-(4,0) ₁₀ -@-(8,0) ₁₀	Si ₁₂₀ C ₁₂₀	<i>zigzag</i>	80	160	10	240

Conforme a Tabela 4.3 o modelo $d\text{-SiC-(4,0)}_1\text{-@-(8,0)}_1$ é *zigzag*, tem fórmula química $\text{Si}_{12}\text{C}_{12}$, número total de vinte e quatro átomos, dispostos em dois nanotubos concêntricos, ambos com apenas um nível, onde no tubo interno temos um total de oito átomos e no externo dezesseis, assim como seu isômero *armchair* $d\text{-SiC-(2,2)}_1\text{-@-(4,4)}_1$.

Um nanotubo *doublewall* com setenta e dois átomos, dispostos em três níveis, sendo que no tubo interno temos um total de vinte e quatro átomos e no externo quarenta e oito, este modelo pode estar na conformação *zigzag* se representado por $d\text{-SiC-(4,0)}_3\text{-@-(8,0)}_3$ ou *armchair* se estiver representado por $d\text{-SiC-(2,2)}_3\text{-@-(4,4)}_3$. Se optasse pela representação estequiométrica ela seria $\text{Si}_{36}\text{C}_{36}$.

Em outro exemplo, fora da Tabela 4.3, um *doublewall* com sessenta e quatro átomos, dispostos em dois níveis, sendo que no tubo interno temos distribuídos um total de dezesseis átomos e no externo quarenta e oito átomos, este modelo pode estar na conformação *zigzag* e ser representado por $d\text{-SiC-(4,0)}_2\text{-@-(12,0)}_2$ ou na *armchair* e ser representado por $d\text{-SiC-(2,2)}_2\text{-@-(6,6)}_2$. As representações químicas destes isômeros é $\text{Si}_{24}\text{C}_{24}$.

Na Figura 4.5 estão ilustradas duas representações esquemáticas destes dois últimos exemplos onde é possível identificar alguns detalhes nestas duas conformações.

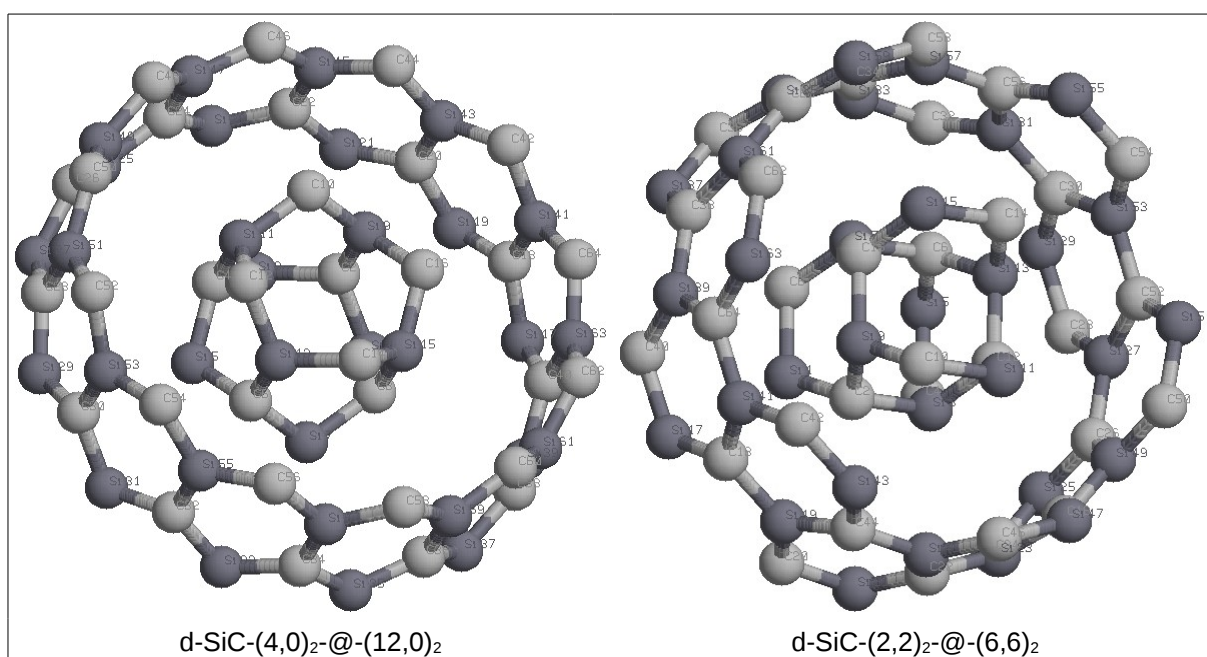


Figura 4.5 – Representação esquemática de *doublewalls zigzag* (esquerda) e *armchair* (direita)

4.2 – A geração dos modelos de nanotubos *singlewalls* e *doublewalls*

O primeiro procedimento para a realização dos cálculos de energia, dos modelos de nanotubos *singlewalls* e *doublewalls* de SiC, partiu da criação de modelos ideais, criados a partir das geometrias espaciais, coletadas através dos respectivos algoritmos, desenvolvidos em linguagem de programação shell do Linux.

Os valores de distância de ligação entre átomos de carbono e silício foi de 1,80 Å, de acordo com dados da literatura (PATRICK, A. D. *et al*, 2009).

Foram obtidos um total de cem modelos *singlewalls*, separados em 10 famílias, variando de 8 a 24 átomos por níveis cada uma em número crescente de 1 a 10 níveis, sendo que destes cem modelos, cinquenta estão na conformação *armchair* e cinquenta *zigzag*.

A Tabela 4.4 relaciona os modelos de nanotubos *singlewalls armchair* e *zigzag* estudados neste trabalho.

Tabela 4.4 – Relação de modelos de nanotubos *singlewalls armchair* e *zigzag*

Nanotubos	Conformação	Nº de átomos por níveis	Total de modelos
s-SiC-(2,2) ₁ – s-SiC-(2,2) ₁₀	<i>armchair</i>	8	10
s-SiC-(3,3) ₁ – s-SiC-(3,3) ₁₀	<i>armchair</i>	12	10
s-SiC-(4,4) ₁ – s-SiC-(4,4) ₁₀	<i>armchair</i>	16	10
s-SiC-(5,5) ₁ – s-SiC-(5,5) ₁₀	<i>armchair</i>	20	10
s-SiC-(6,6) ₁ – s-SiC-(6,6) ₁₀	<i>armchair</i>	24	10
s-SiC-(4,0) ₁ – s-SiC-(4,0) ₁₀	<i>zigzag</i>	8	10
s-SiC-(6,0) ₁ – s-SiC-(6,0) ₁₀	<i>zigzag</i>	12	10
s-SiC-(8,0) ₁ – s-SiC-(8,0) ₁₀	<i>zigzag</i>	16	10
s-SiC-(10,0) ₁ – s-SiC-(10,0) ₁₀	<i>zigzag</i>	20	10
s-SiC-(12,0) ₁ – s-SiC-(12,0) ₁₀	<i>zigzag</i>	24	10

Conforme relacionados na Tabela 4.4 para cada diâmetro ou número de átomos por níveis foi gerado uma família de nanotubos em ordem crescente do número de níveis que é a altura do nanotubo. A família (s-SiC-(2,2)₁ – s-SiC-(2,2)₁₀) por exemplo, diz que tem dez nanotubos em ordem crescente de um a dez, todos *armchair* e oito átomos por níveis em cada modelo.

Para a família (s-SiC-(4,0)₁ – s-SiC-(4,0)₁₀) também temos dez nanotubos em

ordem crescente de um a dez e oito átomos por níveis cada, porém são *zigzag*. O mesmo raciocínio segue para o restante das famílias, perfazendo um total de cem modelos *singlewalls* estudados.

Para os modelos *doublewalls* foram geradas vinte estruturas com número variando de dois a sete níveis para os modelos com conformações *armchair* e de dois a seis níveis para os modelos com conformações *zigzag*.

A Tabela 4.5 relaciona os grupos de modelos *doublewalls* estudados neste trabalho em ordem crescente do número total de átomos e tipo de conformação.

Tabela 4.5 – Relação de nanotubos *doublewalls armchair* e *zigzag* de SiC

Nanotubos	Conform. tubo int.	Conform. tubo ext.	Estequiometria	Nº átomos Tubo int.	Nº átomos Tubo ext.	Total de átomos
d-SiC-(2,2) ₂ -@-(6,6) ₂	<i>armchair</i>	<i>armchair</i>	Si ₃₂ C ₃₂	16	48	64
d-SiC-(2,2) ₂ -@-(7,7) ₂	<i>armchair</i>	<i>armchair</i>	Si ₃₆ C ₃₆	16	56	72
d-SiC-(2,2) ₂ -@-(8,8) ₂	<i>armchair</i>	<i>armchair</i>	Si ₄₀ C ₄₀	16	64	80
d-SiC-(2,2) ₃ -@-(7,7) ₃	<i>armchair</i>	<i>armchair</i>	Si ₅₄ C ₅₄	24	84	108
d-SiC-(2,2) ₄ -@-(7,7) ₄	<i>armchair</i>	<i>armchair</i>	Si ₇₂ C ₇₂	32	112	144
d-SiC-(2,2) ₅ -@-(7,7) ₅	<i>armchair</i>	<i>armchair</i>	Si ₉₀ C ₉₀	40	140	180
d-SiC-(2,2) ₆ -@-(7,7) ₆	<i>armchair</i>	<i>armchair</i>	Si ₁₀₈ C ₁₀₈	48	168	216
d-SiC-(2,2) ₇ -@-(7,7) ₇	<i>armchair</i>	<i>armchair</i>	Si ₁₂₆ C ₁₂₆	56	196	252
d-SiC-(3,3) ₂ -@-(5,5) ₂	<i>armchair</i>	<i>armchair</i>	Si ₃₂ C ₃₂	24	40	64
d-SiC-(3,3) ₂ -@-(7,7) ₂	<i>armchair</i>	<i>armchair</i>	Si ₄₀ C ₄₀	24	56	80
d-SiC-(3,3) ₃ -@-(7,7) ₃	<i>armchair</i>	<i>armchair</i>	Si ₆₀ C ₆₀	36	84	120
d-SiC-(3,3) ₄ -@-(7,7) ₄	<i>armchair</i>	<i>armchair</i>	Si ₈₀ C ₈₀	48	112	160
d-SiC-(3,3) ₅ -@-(7,7) ₅	<i>armchair</i>	<i>armchair</i>	Si ₁₀₀ C ₁₀₀	60	140	200
d-SiC-(3,3) ₆ -@-(7,7) ₆	<i>armchair</i>	<i>armchair</i>	Si ₁₂₀ C ₁₂₀	72	168	240
d-SiC-(3,3) ₇ -@-(7,7) ₇	<i>armchair</i>	<i>armchair</i>	Si ₁₄₀ C ₁₄₀	84	196	280
d-SiC-(4,0) ₂ -@-(14,0) ₂	<i>zigzag</i>	<i>zigzag</i>	Si ₃₆ C ₃₆	16	56	72
d-SiC-(4,0) ₃ -@-(14,0) ₃	<i>zigzag</i>	<i>zigzag</i>	Si ₅₄ C ₅₄	24	84	108
d-SiC-(4,0) ₄ -@-(14,0) ₄	<i>zigzag</i>	<i>zigzag</i>	Si ₇₂ C ₇₂	32	112	144
d-SiC-(4,0) ₅ -@-(14,0) ₅	<i>zigzag</i>	<i>zigzag</i>	Si ₉₀ C ₉₀	40	140	180
d-SiC-(4,0) ₆ -@-(14,0) ₆	<i>zigzag</i>	<i>zigzag</i>	Si ₁₀₈ C ₁₀₈	48	168	216

De acordo com a Tabela 4.5 os modelos *doublewalls* foram separados em cinco grupos, onde quatro deles possuem conformações *armchair* e um *zigzag*.

No primeiro grupo dos *armchair*, de cima para baixo na Tabela 4.5, foram

mantidos o mesmo diâmetro em todos os tubos internos (16 átomos), a mesma altura (2 níveis) entre todos os modelos do grupo, porém aumentou-se os diâmetros externos com o aumento dos números de átomos por níveis. Desta forma fixou-se os diâmetros dos tubos internos e variou-se os externos, mantendo a mesma altura entre ambos.

No segundo grupo dos *armchair*, de cima para baixo da Tabela 4.5, ao observar os subíndices que representam os números de níveis ou a altura dos nanotubos é possível perceber que os modelos estão crescendo verticalmente, entretanto entre os termos que mostram os diâmetros podemos notar que, tanto nos tubos internos quanto nos externos, os diâmetros se mantiveram fixos, uma vez que os números de átomos por níveis se mantiveram constantes.

O terceiro grupo dos *armchair*, de cima para baixo na Tabela 4.5, é semelhante ao primeiro grupo com os modelos crescendo apenas externamente e mantendo-se as alturas fixas entre todos do grupo.

Já o quarto grupo *armchair* se assemelha ao segundo grupo, pois os modelos crescem apenas na vertical, com o aumento do número de níveis, mantendo-se fixados todos os dois diâmetros, os internos e os externos.

O quinto e último grupo também se assemelha ao segundo e quarto grupos dos *armchair*, pois os modelos crescem apenas com o aumento do número de níveis e mantem-se fixos diâmetros internos e externos. A diferença está apenas nas conformações que, neste caso, são *zigzag*. Com a somatória de todos os modelos deste grupos, sendo três no primeiro, cinco no segundo, dois no terceiro, cinco no quarto e cinco no quinto grupo, perfizeram um total de vinte modelos *doublewalls* estudados.

4.2.1 – Otimização de nanotubos de carbeto de silício

4.2.1.1 – Otimização de nanotubos por coordenadas internas

Os modelos criados foram submetidos a cálculos de energia pelos métodos semi-empíricos AM1 e MNDO e *ab initio* HF e B3LYP com funções de base 3-21G e 6-31G. Os cálculos com o AM1 foram realizados com o pacote MOPAC 2007 (STEWART, 2007) e o MNDO com o MOPAC 2009. Para os *ab initio* utilizou-se o GAUSSIAN.

Os cálculos mecânico-quânticos forneceram diversas informações sobre os nanotubos, tais como: energia total, calor de formação, dipolos, potencial de ionização, distância de ligação, ângulo de ligação, diedros e tempo computacional.

A Figura 4.6 (a) ilustra um exemplo das informações prévias obtidas de um modelo idealizado de nanotubo *singlewall armchair* de SiC com cinco níveis e oito átomos por nível, após submetido a cálculos mecânico-quânticos pelo método semi-empírico AM1. Em (b) temos a representação esquemática deste modelo.

Cálculos com método semi-empírico AM1										
Nanotubo <i>singlewall armchair</i> de SiC com total de 40 átomos										
Nº	Átomo	Distância	Ligação	Ângulo	Ligação	Ângulo	Torção	Conectividade		
1	Si	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
2	C	1.8457180	0	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
3	Si	1.9091883	0	112.247748	0	.0000000	0	2	1	0
4	C	1.8457180	0	112.247748	0	.0000000	0	3	2	1
5	Si	1.9091883	0	112.247748	0	80.367145	0	4	3	2
6	C	1.8457180	0	112.247748	0	.0000000	0	5	4	3
7	Si	1.9091883	0	112.247748	0	-80.367145	0	6	5	4
8	C	1.8457180	0	112.247748	0	.0000000	0	7	6	5
9	Si	1.8457180	0	115.252682	0	130.183573	0	2	1	3
10	C	1.8457180	0	115.252682	0	180.000000	0	9	2	1
11	Si	1.9091883	0	112.247748	0	49.816427	0	10	9	2
12	C	1.8457180	0	112.247748	0	.0000000	0	11	10	9
13	Si	1.8457180	0	115.252682	0	49.816427	0	6	5	4
14	C	1.8457180	0	115.252682	0	180.000000	0	13	6	5
15	Si	1.9091883	0	112.247748	0	49.816427	0	14	13	6
16	C	1.8457180	0	112.247748	0	.0000000	0	15	14	13
17	Si	1.8457180	0	115.252682	0	180.000000	0	10	9	2
18	C	1.8457180	0	115.252682	0	180.000000	0	17	10	9
19	Si	1.9091883	0	112.247748	0	49.816427	0	18	17	10
20	C	1.8457180	0	112.247748	0	.0000000	0	19	18	17
21	Si	1.8457180	0	115.252682	0	180.000000	0	14	13	6
22	C	1.8457180	0	115.252682	0	180.000000	0	21	14	13
23	Si	1.9091883	0	112.247748	0	49.816427	0	22	21	14
24	C	1.8457180	0	112.247748	0	.0000000	0	23	22	21
25	Si	1.8457180	0	115.252682	0	180.000000	0	18	17	10
26	C	1.8457180	0	115.252682	0	180.000000	0	25	18	17
27	Si	1.9091883	0	112.247748	0	49.816427	0	26	25	18
28	C	1.8457180	0	112.247748	0	.0000000	0	27	26	25
29	Si	1.8457180	0	115.252682	0	180.000000	0	22	21	14
30	C	1.8457180	0	115.252682	0	180.000000	0	29	22	21
31	Si	1.9091883	0	112.247748	0	49.816427	0	30	29	22
32	C	1.8457180	0	112.247748	0	.0000000	0	31	30	29
33	Si	1.8457180	0	115.252682	0	-179.999999	0	26	25	18
34	C	1.8457180	0	115.252682	0	-179.999999	0	33	26	25
35	Si	1.9091883	0	112.247748	0	49.816427	0	34	33	26
36	C	1.8457180	0	112.247748	0	.0000000	0	35	34	33
37	Si	1.8457180	0	115.252682	0	180.000000	0	30	29	22
38	C	1.8457180	0	115.252682	0	180.000000	0	37	30	29
39	Si	1.9091883	0	112.247748	0	49.816427	0	38	37	30
40	C	1.8457180	0	112.247748	0	.0000000	0	39	38	37

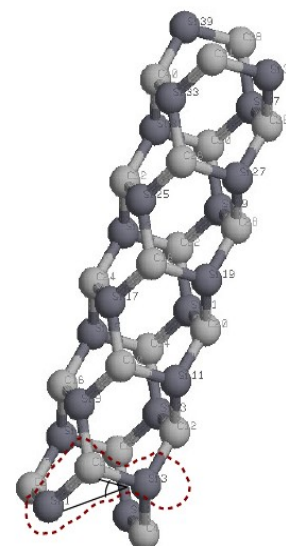


Figura 4.6 – (a) Parâmetros utilizados nas otimizações por coordenadas internas para modelos de nanotubos e (b) representação esquemática do modelo s-SiC-(2,2)₅

De acordo com a Figura 4.6 (a) o arquivo de dados possui um total de onze

colunas. Na primeira coluna os quarenta átomos estão enumerados, na segunda estão seus respectivos símbolos atômicos, na terceira temos valores, em ângstrom, das distâncias de ligação, assim como na quinta e sétima colunas tem-se os valores dos ângulos de ligação e de torção.

Nas três últimas colunas podemos observar a conectividade entre todos os átomos no nanotubo s-SiC-(2,2)₅. Por exemplo, o átomo de número três (silício) está ligado ao átomo dois (carbono) fazendo ângulo de ligação com o átomo 1 (silício) e assim sucessivamente, conforme foi destacado em pontilhado na parte inferior da figura 4.6 (b).

Os destaques em vermelho na quarta, sexta e oitava colunas mostram onde ocorre o processo de otimização por coordenadas internas. Cada uma destas colunas é responsável por uma determinada função no procedimento. A quarta coluna está a frente dos valores das distâncias de ligação, portanto é responsável pela liberação ou fixação destes valores durante o ciclo de cálculos, assim como a sexta coluna é responsável pelos ângulos de ligação e a oitava pelos ângulos de torção.

Quando os valores das referidas três colunas estão preenchidos pelo algarismo 0 (zero) significam que os parâmetros: distâncias de ligação, ângulos de ligação ou de torção, são considerados fixos, enquanto que preenchidos pelo algarismo 1 (um) significam a liberação.

Como os primeiros modelos de nanotubos são idealizados, a elevada simetria do modelo s-SiC-(2,2)₅ da Figura 4.6 (b) pode ser explicada pelos parâmetros fixados das colunas quatro, seis e oito que estão todas preenchidas por 0 (zero) do início ao final, conforme destacado em vermelho na Figura 4.6 (a).

A liberação ou a fixação dos três parâmetros pode ser feita de forma sistemática ou aleatória, lembrando que o formato de coordenadas internas, gera um sistema de dependência entre as coordenadas. Pode-se liberar, por exemplo, apenas as distâncias de ligação e manter fixos os ângulos de ligação e de torção ou liberar todos ao mesmo tempo. Também é possível fazer liberações em partes do nanotubo como por exemplo, apenas nas extremidades, no meio, do meio para as pontas ou em toda estrutura.

O número de combinações para estas mudanças, partindo-se de um sistema totalmente estático, como o modelo inicial, é muito grande. Neste trabalho optou-se

pela liberação alternada destes três parâmetros em toda a estrutura. Em um momento liberou-se apenas um deles, em outro momento dois, em outro três, perfazendo no final um total de seis combinações.

A Tabela 4.6 mostra um esquema do processo de otimização por coordenadas internas com as possíveis combinações, o estado dos respectivos parâmetros no sistema, as representações numéricas no arquivo de dados e, na última coluna, uma representação alfabética para melhor esclarecimento destes dados.

Tabela 4.6 – Número de possibilidades de otimização por coordenadas internas e representações numéricas dos parâmetros

Otimização	Distância de ligação	Ângulo de ligação	Ângulo de torção	Representação numérica	Representação alfabética
0 (início)	Fixa	Fixa	Fixa	0 0 0	FFF
1	Livre	Fixa	Fixa	1 0 0	LFF
2	Livre	Livre	Fixa	1 1 0	LLF
3	Livre	Livre	Livre	1 1 1	LLL
4	Fixa	Fixa	Livre	0 0 1	FFL
5	Fixa	Livre	Fixa	0 1 0	FLF
6	Livre	Fixa	Livre	1 0 1	LFL

De acordo com a Tabela 4.6 existem seis possibilidades de alternância dos três parâmetros, partindo-se de um sistema totalmente estático (inicial). Neste primeiro estado todos os valores dos três parâmetros abordados anteriormente estão fixados e o sistema não evoluiu, ou seja, os valores das distâncias e ângulos estão muito próximos, com isso seus respectivos algarismos numéricos, que representam as liberações ou fixações, estarão preenchidos por zero para todos os valores, como foi representado na quinta coluna da Tabela 4.6. Para melhor esclarecimento a última coluna informa, através das iniciais (FFF) de Fixo para distâncias de ligação, Fixo para ângulos de ligação e Fixo para ângulos de torção que todos os três parâmetros estão fixados.

Na primeira otimização as distâncias de ligação foram liberadas, mantendo-se ângulos de ligação e de torção fixos (100) ou (LFF). Na segunda otimização optou-se por liberar distâncias e ângulos de ligação, com os ângulos de torção fixos (110) ou (LLF). Na terceira fez-se a liberação de todos os três parâmetros ao mesmo

tempo (LLL) representados por (111) à frente de cada respectiva coluna.

Na quarta otimização apenas os ângulos de torção foram liberados (FFL) ou (001), assim como na quinta otimização apenas liberou-se ângulos de ligação (FLF) ou (010) e fechando-se o ciclo de combinações, na última possibilidade liberou-se distâncias de ligação e ângulos de torção, mantendo-se fixos apenas os ângulos de ligação (FLF) ou (010). Com o término deste ciclo de combinações, as energias foram coletadas e analisadas.

Na busca de encontrar moléculas mais estável as otimizações puderam prosseguir com a repetição do ciclo.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Análise do procedimento de otimização

Todos os modelos de nanotubos estudados neste trabalho, conforme estão relacionados nas Tabelas 4.4 e 4.5, foram submetidos ao processo de otimização por coordenadas internas. Na busca por regiões de menores energia, estes modelos passaram por diversas otimizações com repetições no ciclo de alternância dos parâmetros de liberação ou fixação das distâncias e ângulos entre os átomos constituintes de cada molécula. Como exemplo, a Figura 5.1 ilustra um gráfico da energia total em trinta otimizações, realizadas com o modelo de nanotubo s-SiC-(4,0)₅ pelo método semi-empírico AM1.

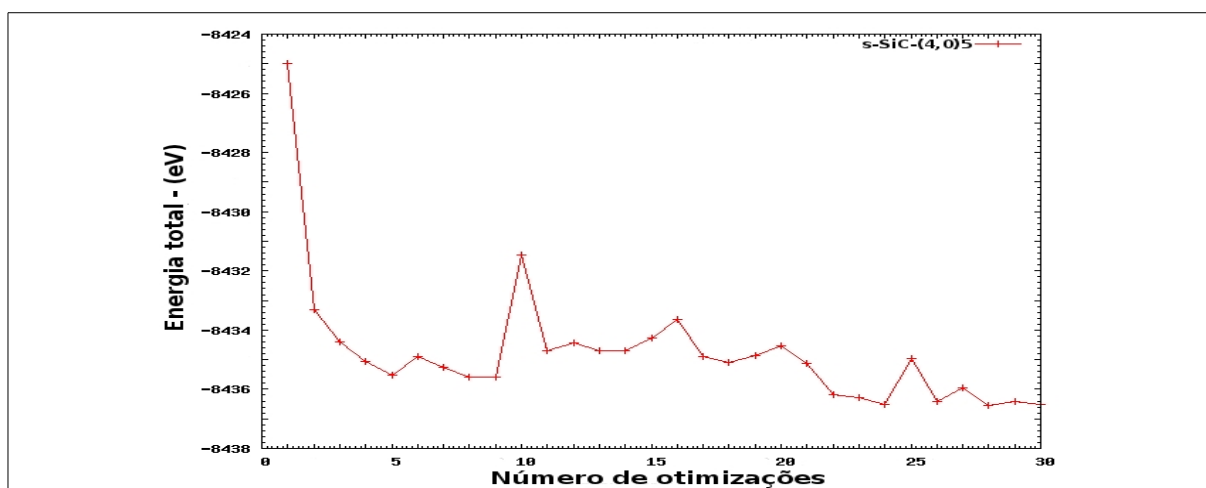


Figura 5.1 – Gráfico da energia total em 30 otimizações para modelo s-SiC-(4,0)₅ com método AM1

Podemos observar no gráfico da Figura 5.1 uma diminuição no valor da energia total de -8425,00 eV para próximo de -8433,00 eV na primeira otimização, ou seja, com as distâncias de ligação liberadas. Houve com isso uma variação de aproximadamente 9,00 eV, o que indica existência de uma região de maior estabilidade neste ponto do gráfico.

A explicação para essa diminuição de energia está nas interações entre os elétrons de valência dos átomos de carbono e silício, onde as distâncias entre os elementos químicos exercem bastante influência, causados pelo balanceamento de forças de repulsão e atração.

Realizou-se um cálculo de energia da interação entre uma unidade de SiC, mostrando a influência da distância de ligação no valor da energia total do sistema onde a Figura 5.2 ilustra um gráfico da energia total pela distância entre os dois átomos.

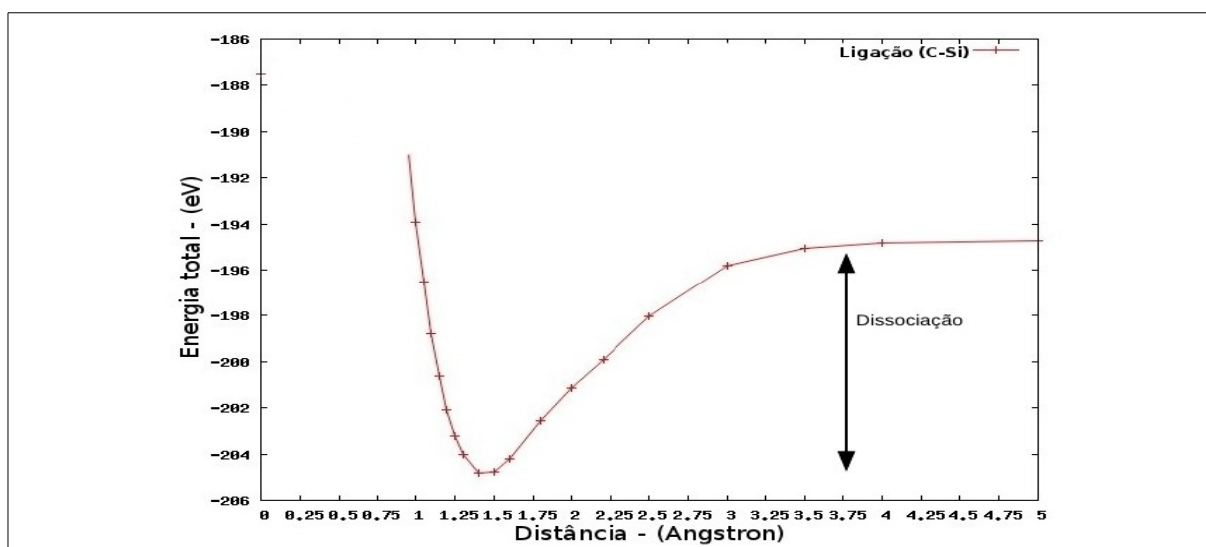


Figura 5.2 – Gráfico da energia pela distância na interação de uma unidade de SiC

Conforme mostrado no gráfico da Figura 5.2, com a aproximação dos dois átomos para valores de distância abaixo de 1,45 Å, a energia do sistema aumentou rapidamente de -205,00 eV para próximo de -188,00 eV. Com a dissociação dos átomos a energia também elevou-se, entretanto menos bruscamente e, acima de 5,00 Å, a energia tendeu a um valor constante próximo de -196,00 eV.

O ponto de inflexão na curva da Figura 5.2 mostra a existência de uma região de maior estabilidade entre 1,45 e 1,50 Å com energia entre -206,00 e -204,00 eV.

Voltando no gráfico da Figura 5.1, após liberadas distâncias de ligação entre todos os átomos no modelo s-SiC-(4,0)₅ as otimizações prosseguiram, de acordo com a sequência da Tabela 4.6, fazendo a liberação das distâncias e ângulos de ligação, mantendo ângulos de torção fixos (LLF) e em seguida, liberando-se todos os três parâmetros ao mesmo tempo (LLL).

Na sequência fixou-se distâncias e ângulos de ligação (FFL), então fixou-se distâncias de ligação e ângulos de torção (FLF) e, completando o primeiro ciclo, fixou-se apenas o ângulo de ligação (LFL).

Até a quinta otimização a energia do sistema diminuiu rapidamente para valores próximos de -8436,00 eV, entretanto nas otimizações posteriores pode-se observar que ocorreu variações de energia, tanto positivas quanto negativas, em relação à quinta otimização, porém, no final, podemos notar um movimento decrescente na trigésima otimização, indicando possibilidade de diminuição de energia em caso de aumento no número de otimizações.

Diante deste objetivo as otimizações com o modelo s-SiC-(4,0)₅ prosseguiram até as quinhentas otimizações como mostra o gráfico da Figura 5.3.

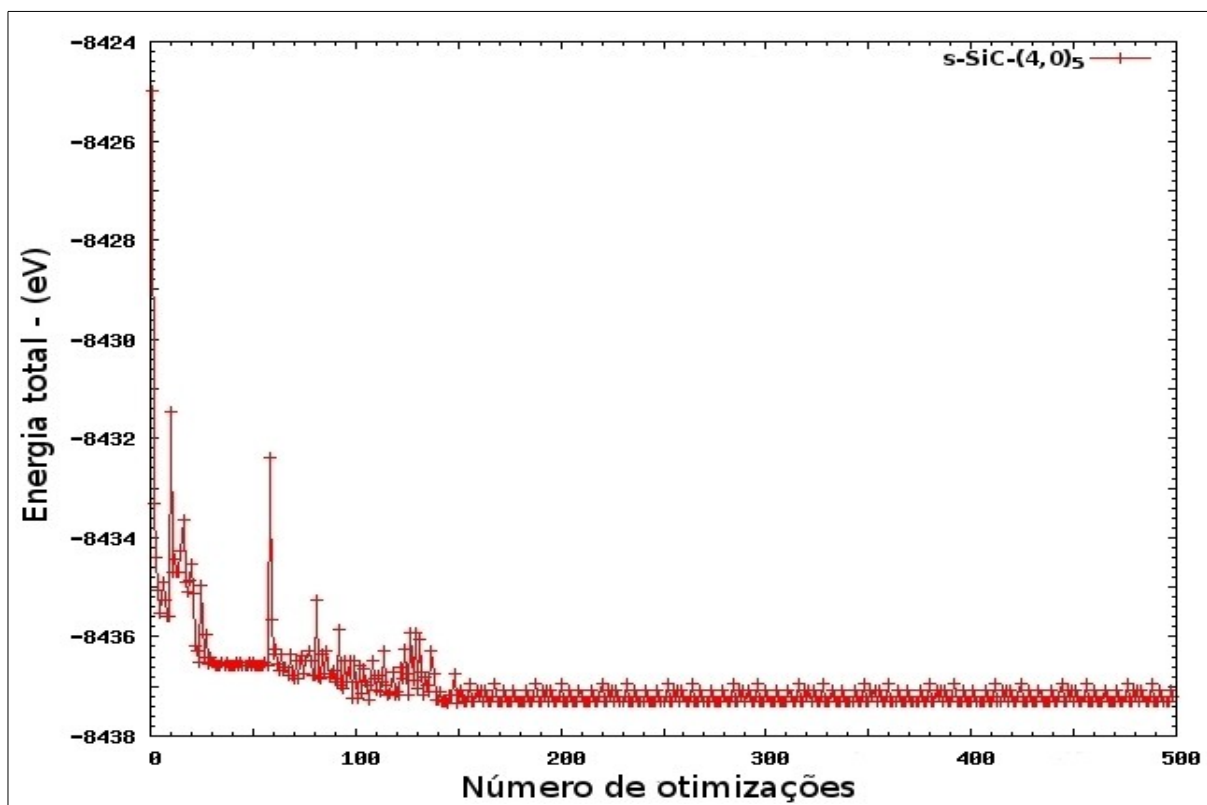


Figura 5.3 – Gráfico da energia total em 500 otimizações para modelo s-SiC-(4,0)₅ com método AM1

De acordo com o gráfico da Figura 5.3, após o centésimo quadragésimo ciclo de otimizações as variações são consideradas muito pequenas e a partir deste ponto a estrutura está otimizada. O comportamento dos gráficos, no processo de otimização por coordenadas internas, realizadas em muitas otimizações auxiliou na busca de situações mais estáveis das moléculas estudadas.

5.2 – Análises de distâncias e diâmetros de *singlewalls* de SiC

5.2.1 – Análise de distâncias de ligação em *singlewalls armchair* e *zigzag* de SiC

As análises das distâncias de ligação dos modelos de nanotubos *singlewalls* foram realizadas nível a nível através das médias aritméticas dos valores das distâncias entre os átomos. Os valores para a família de modelos s-SiC-(2,2), os quais possuem oito átomos por nível, são utilizados como exemplo com seus dados dispostos na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Distâncias médias para nanotubo *singlewall armchair* de SiC com oito átomos por nível

Nanotubos	Distâncias – (Ångstrom)									
	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 4	Nível 5	Nível 6	Nível 7	Nível 8	Nível 9	Nível 10
s-SiC-(2,2) ₁	1,63	-	-	-	-	-	-	-	-	-
s-SiC-(2,2) ₂	1,65	1,65	-	-	-	-	-	-	-	-
s-SiC-(2,2) ₃	1,64	1,73	1,64	-	-	-	-	-	-	-
s-SiC-(2,2) ₄	1,64	1,73	1,73	1,64	-	-	-	-	-	-
s-SiC-(2,2) ₅	1,65	1,73	1,72	1,73	1,64	-	-	-	-	-
s-SiC-(2,2) ₆	1,65	1,72	1,72	1,72	1,73	1,64	-	-	-	-
s-SiC-(2,2) ₇	1,65	1,72	1,72	1,72	1,72	1,73	1,64	-	-	-
s-SiC-(2,2) ₈	1,65	1,72	1,72	1,72	1,72	1,72	1,72	1,64	-	-
s-SiC-(2,2) ₉	1,65	1,72	1,72	1,72	1,72	1,72	1,72	1,73	1,64	-
s-SiC-(2,2) ₁₀	1,65	1,72	1,72	1,72	1,72	1,72	1,72	1,72	1,73	1,64

Na Tabela 5.1 o valor das distâncias médias em cada nível varia com o acréscimo de níveis sobre o nanotubo. Por exemplo, o modelo com um nível (s-SiC-(2,2)₁), apresenta valor de distância média de 1,63 Å e, com o acréscimo de mais um nível, (s-SiC-(2,2)₂), este valor subiu para 1,65 Å. A explicação está na maior eletronegatividade do carbono sobre o silício que, no modelo menor, atraiu mais fortemente os átomos de silício para próximo de si. Com o acréscimo do segundo

nível a densidade eletrônica sobre a molécula distribuiu melhor esses espaços entre os dois níveis.

Os valores dos dois níveis neste caso, se mostram similares devido à geometria do modelo *armchair* apresentar, em ambas extremidades, a mesma terminação de átomos. Na seção 4, Tabela 4.2, tem-se uma relação de alguns dos isômeros de *singlewalls armchair* e *zigzag* mostrando, na última coluna, as representações esquemáticas das estruturas.

Podemos observar na Tabela 4.2 que, nas extremidades dos *armchair*, as terminações de átomos são idênticas devido ao sentido dos hexágonos em torno do nanotubo. Para os *zigzag* o sentido dos hexágonos deixa nas extremidades ligações do tipo inclinadas (LI), com terminações formadas por átomos de carbono em uma das extremidade e de silício na outra ponta.

Conforme a Tabela 5.1, acima do terceiro nível as distâncias nas pontas dos nanotubos da família s-SiC-(2,2) não sofreram alterações, mantendo valores semelhantes e próximos de 1,65 Å, entretanto entre os níveis intermediários estes valores aumentaram e estabilizaram-se para próximo de 1,72 Å.

Os valores das distâncias médias de ligação dos modelos *singlewalls armchair* e *zigzag* com maior número de níveis (mais altos) foram coletados e relacionados na Tabela 5.2. Na Figura 5.4 os valores da Tabela 5.2 podem ser visualizados em dois gráficos da distância pela altura onde mostram cinco curvas, em cores distintas, representando cada família de nanotubo de acordo com o diâmetro.

Tabela 5.2 – Distâncias médias de ligação para nanotubos *singlewall armchair* e *zigzag* de SiC

Nanotubos	Distâncias médias – (Ångstron)									
	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 4	Nível 5	Nível 6	Nível 7	Nível 8	Nível 9	Nível 10
s-SiC-(2,2) ₁₀	1,65	1,72	1,72	1,72	1,72	1,72	1,72	1,72	1,73	1,64
s-SiC-(3,3) ₁₀	1,64	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,63
s-SiC-(4,4) ₁₀	1,63	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,62
s-SiC-(5,5) ₁₀	1,63	1,71	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,69	1,70	1,63
s-SiC-(6,6) ₁₀	1,63	1,71	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,62
s-SiC-(4,0) ₁₀	1,72	1,75	1,75	1,75	1,75	1,74	1,75	1,75	1,76	1,67
s-SiC-(6,0) ₁₀	1,68	1,71	1,71	1,71	1,71	1,71	1,71	1,71	1,71	1,65
s-SiC-(8,0) ₁₀	1,67	1,70	1,69	1,69	1,70	1,70	1,69	1,70	1,71	1,63
s-SiC-(10,0) ₁₀	1,67	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,71	1,72	1,64
s-SiC-(12,0) ₁₀	1,66	1,70	1,70	1,69	1,69	1,69	1,69	1,69	1,71	1,63

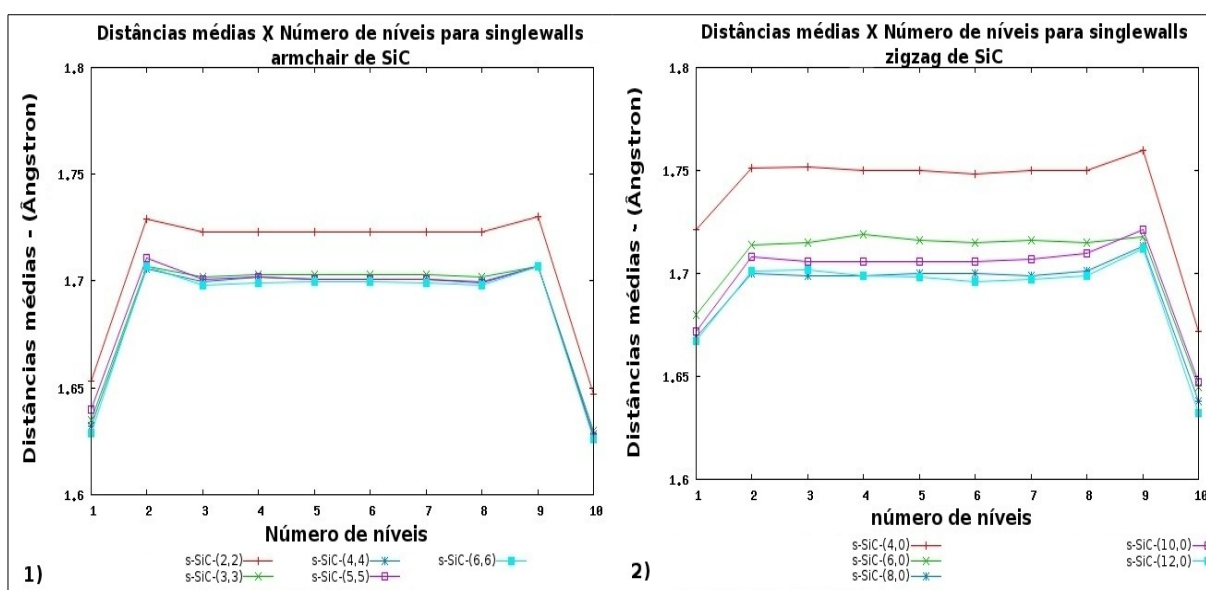


Figura 5.4 – Gráficos das distâncias médias pelo acréscimo de níveis para *singlewalls armchair* (1) e *zigzag* (2)

Conforme os gráfico da Figura 5.4 (1), os modelos da família s-SiC-(2,2) representam os nanotubos *singlewalls armchair* mais estreitos, com oito átomos por níveis, enquanto os da família s-SiC-(6,6) representam os mais largos com vinte e quatro átomos por nível. O mesmo segue para os *zigzag* do gráfico (2).

Analisando-se as distâncias médias entre todas as famílias de modelos *singlewalls*, podemos observar, nos dois gráficos da Figura 5.4, que os valores das distâncias médias nas extremidades dos nanotubos aumentam com a diminuição do número de átomos por níveis, ou seja, com a diminuição do diâmetro.

Os valores do modelo *armchair* s-SiC-(2,2)₁₀, por exemplo, apresenta valores de 1,65 Å no início e 1,64 Å no final da curva, enquanto o modelo s-SiC-(6,6)₁₀ mostra valores de 1,63 e 1,62 Å no início e final da curva respectivamente. Para os *zigzag* as distâncias para o s-SiC-(4,0)₁₀ ficou entre 1,72 Å no início da curva e 1,67 Å no final, enquanto o s-SiC-(12,0)₁₀ os valores no início foram de 1,66 Å e no final 1,63 Å.

A diminuição do raio influenciou nestes dois casos, uma vez que, para compensar a tensão provocada pela aproximação maior dos átomos, houve aumento das distâncias de ligação nas extremidades dos tubos menores.

Para os *armchair* as distâncias nas pontas se mostraram similares, enquanto nos *zigzag* se mostraram diferentes como causa das terminações entre os átomos de carbono e silício nos vértices dos hexágonos do último nível.

5.2.2 – Análise de diâmetros em *singlewalls armchair* e *zigzag* de SiC

Os diâmetros dos nanotubos *singlewalls* foram calculados nível a nível pela média da somatória de todos os valores das distâncias de ligação e o número de átomos por nível.

Na Tabela 5.3 tem-se como exemplo valores de diâmetros médios do nanotubo *singlewall armchair* com oito átomos por níveis e na Figura 5.5 a seguir suas representações esquemáticas com destaque para os diâmetros médios em cada nível.

Tabela 5.3 – Diâmetros médios para nanotubos *singlewall armchair* de SiC com oito átomos por níveis

Nanotubos	Distâncias – (Ångstron)									
	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 4	Nível 5	Nível 6	Nível 7	Nível 8	Nível 9	Nível 10
s-SiC-(2,2) ₁	3,36	-	-	-	-	-	-	-	-	-
s-SiC-(2,2) ₂	3,60	3,61	-	-	-	-	-	-	-	-
s-SiC-(2,2) ₃	3,69	3,16	3,69	-	-	-	-	-	-	-
s-SiC-(2,2) ₄	3,68	3,23	3,23	3,68	-	-	-	-	-	-
s-SiC-(2,2) ₅	3,66	3,22	3,32	3,22	3,68	-	-	-	-	-
s-SiC-(2,2) ₆	3,61	3,23	3,30	3,30	3,22	3,68	-	-	-	-
s-SiC-(2,2) ₇	3,61	3,23	3,30	3,29	3,31	3,22	3,68	-	-	-
s-SiC-(2,2) ₈	3,61	3,23	3,30	3,29	3,29	3,31	3,22	3,68	-	-
s-SiC-(2,2) ₉	3,61	3,23	3,30	3,28	3,29	3,29	3,30	3,22	3,68	-
s-SiC-(2,2) ₁₀	3,61	3,23	3,30	3,29	3,29	3,29	3,29	3,30	3,22	3,68

De acordo com a Tabela 5.3 o diâmetro no primeiro nível sobe de 3,36 Å para 3,60 Å com o acréscimo do segundo nível. Com o terceiro nível o diâmetro sobe para 3,69 Å nas duas extremidades do tubo e no meio tem um valor um pouco menor de 3,16 Å.

Com o acréscimo de níveis sobre toda a família de modelos s-SiC-(2,2), as distâncias nas pontas ficam em torno de 3,61 e 3,68 Å, entretanto nos níveis intermediários os valores ficam em torno de 3,29 e 3,30 Å.

Na Figura 5.5 é possível observar que os modelos *singlewalls armchair* apresentam aberturas nas extremidades causadas pelo aumento dos diâmetros. Isso ocorre devido a ausência de ligantes nestes locais deixando a presença de elétrons livres. Estes fatores influenciaram nas distâncias entre os átomos e, conseqüentemente, em seus diâmetros.

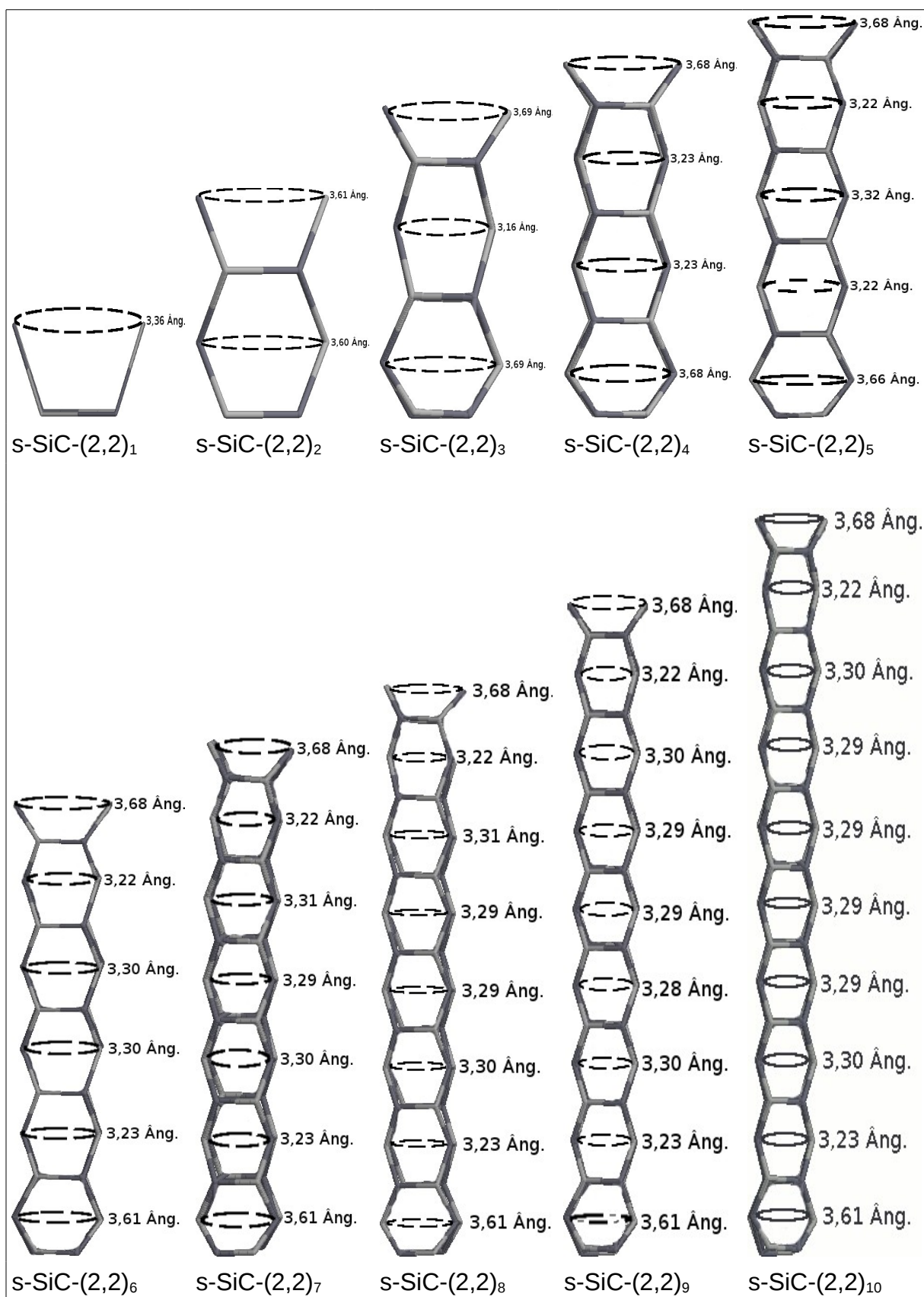


Figura 5.5 – Representações esquemáticas de família de modelos *singlewall armchair* de SiC com destaque para diâmetros médios

Similar à análise de distâncias de ligação realizada no item anterior os valores médios dos diâmetros dos modelos *singlewalls armchair* e *zigzag* com maior número de níveis (mais altos) foram coletados e relacionados na Tabela 5.4 e na Figura 5.6 pode ser visualizado dois gráficos destes valores pelo número de níveis.

Tabela 5.4. Diâmetros médios para nanotubos *singlewall armchair* e *zigzag* de SiC

Nanotubos	Diâmetros – (Ångstrom)									
	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 4	Nível 5	Nível 6	Nível 7	Nível 8	Nível 9	Nível 10
s-SiC-(2,2) ₁₀	3,61	3,23	3,30	3,29	3,29	3,29	3,29	3,30	3,22	3,68
s-SiC-(3,3) ₁₀	5,40	5,07	5,11	5,11	5,11	5,11	5,11	5,12	5,06	5,45
s-SiC-(4,4) ₁₀	6,95	6,52	6,50	6,52	6,52	6,51	6,52	6,50	6,52	7,02
s-SiC-(5,5) ₁₀	8,83	8,30	8,22	8,25	8,23	8,24	8,27	8,24	8,30	8,84
s-SiC-(6,6) ₁₀	10,40	9,82	9,72	9,75	9,76	9,76	9,75	9,72	9,82	10,45
s-SiC-(4,0) ₁₀	3,87	3,93	3,92	3,93	3,94	3,94	3,95	3,94	4,01	4,21
s-SiC-(6,0) ₁₀	5,70	5,69	5,67	5,67	5,67	5,68	5,70	5,70	5,79	6,10
s-SiC-(8,0) ₁₀	7,51	7,56	7,54	7,54	7,55	7,55	7,55	7,54	7,63	7,88
s-SiC-(10,0) ₁₀	9,29	9,40	9,39	9,39	9,40	9,40	9,41	9,42	9,37	9,48
s-SiC-(12,0) ₁₀	11,20	11,22	11,20	11,16	11,15	11,15	11,14	11,16	11,37	11,91

De acordo com a Tabela 5.4 os maiores diâmetros, entre os modelos *armchair*, foram de 3,68 Å para os de menor número de átomos por níveis e 10,45 Å para os de maior número de átomos por nível. Entre os *zigzag* os valores foram de 4,21 e 11,91 Å, respectivamente.

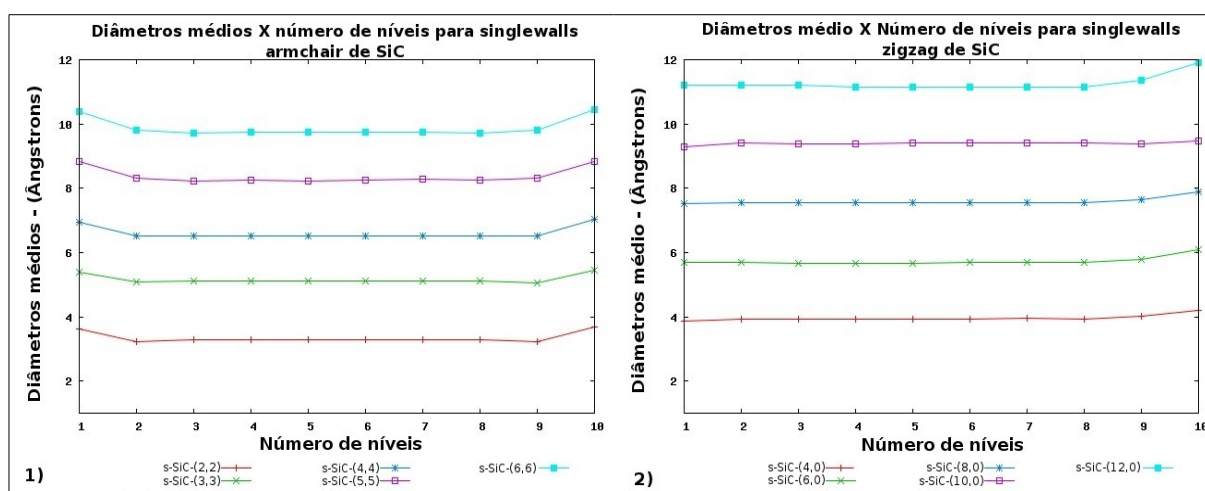


Figura 5.6 – Gráficos de diâmetros médios pelo número de níveis para *singlewalls armchair* (1) e *zigzag* (2)

Podemos observar nos dois gráficos da Figura 5.6 que os valores dos diâmetros aumentam com o aumento do número de átomos por níveis, ou seja, com o diâmetro. Para os *armchair* os valores são maiores nas extremidades que no meio dos tubos e entre os *zigzag* isto ocorre somente na extremidade com terminações de átomos de carbono em decorrência da diferença de eletronegatividade entre estes dois elementos químicos.

Alguns destes diâmetros estão próximos dos encontrados por (Wu et al, 2007) em estudo teórico com nanotubos *singlewalls armchair* e *zigzag* de SiC utilizando o método B3LYP. Neste trabalho estes pesquisadores encontraram valores de diâmetros de (5,05), (7,43) e (8,45) Å para modelos nas conformações *armchair* com 12, 16 e 20 átomos por níveis, respectivamente e (4,13), (6,06) e (7,89) Å para modelos *zigzag* com 8, 12 e 16 átomos por níveis, respectivamente.

5.3 – Análise de variação de energia de *singlewalls armchair* e *zigzag* de SiC

As coordenadas espaciais dos modelos otimizados pelo método AM1 foram utilizadas nos cálculos de energia pelo método semi-empírico MNDO e *ab initio* HF e B3LYP com funções de base 3-21G e 6-31G.

As análises das variações de energia com todos os métodos foram feitas ao longo do crescimento vertical dos nanotubos, ou seja, pela altura ou número de níveis e também horizontalmente pelo aumento do número de átomos por níveis (diâmetro).

5.3.1 – Análise de variação de energia dos nanotubos *singlewalls armchair* de SiC

Para calcular a variação de energia dos nanotubos ao longo do crescimento vertical partiu-se de um referencial, que neste caso, foi o valor da energia total do modelo analisado com apenas um nível. O cálculo foi feito pela diferença da energia total do nanotubo analisado e o produto dos seus n níveis pela energia do referencial. O valor encontrado desta diferença é então dividido pelo número de níveis onde o resultado é a taxa de variação de energia ao longo do crescimento vertical dos nanotubos. Este procedimento foi generalizado para todos os modelos de nanotubos *singlewalls* deste trabalho através da elaboração da Equação 5.1.

$$\Delta E_{NS} = \frac{[E - (h \times E_0)]}{h} \quad (5.1)$$

Na Equação 5.1 ΔE_{NS} representa a variação de energia para nanotubos *singlewalls*, E a energia total, os termos h , tanto no numerador como no denominador, representam a quantidade de níveis e E_0 a energia total para o nanotubo da mesma família, porém com apenas um nível (referencial).

A Figura 5.7 mostra um exemplo detalhado de um cálculo de variação de energia com o aumento da altura para modelos da família s-SiC-(2,2).

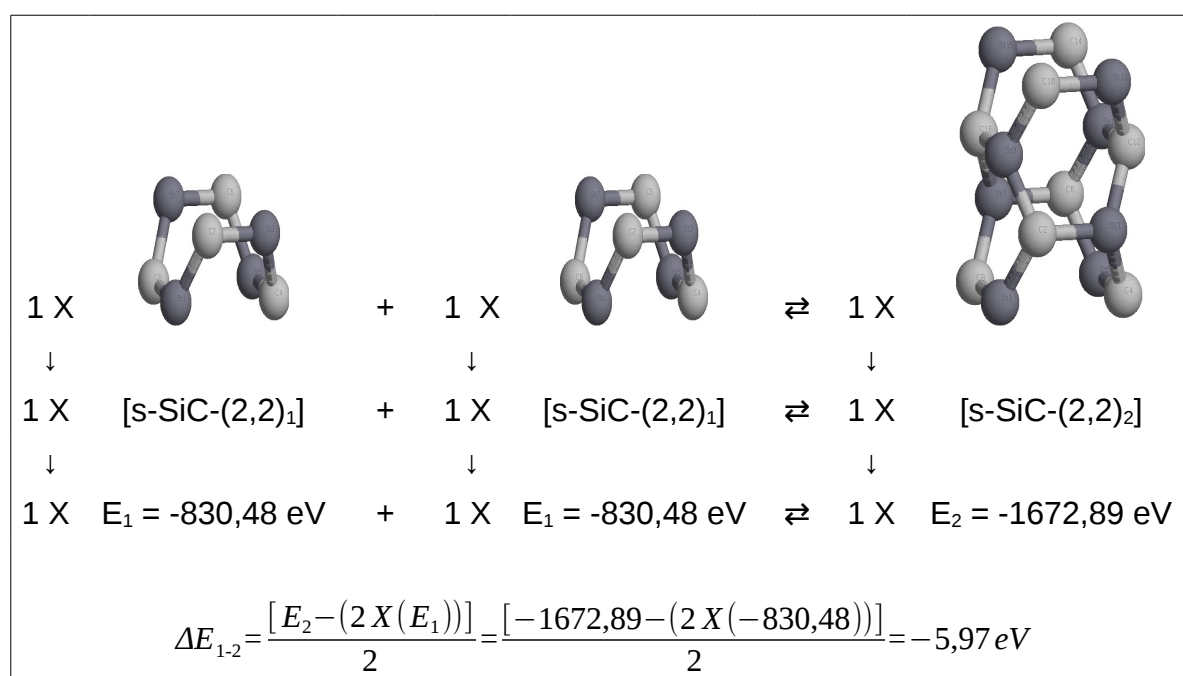


Figura 5.7 – Cálculo de variação de energia pelo aumento de níveis em um modelo de nanotubo da família s-SiC-(2,2) com método AM1

Segundo a Figura 5.7, a variação da energia do nível um para o nível dois, representada por ΔE_{1-2} , conforme descrito anteriormente, é encontrada através da diferença de energia do nanotubo com dois níveis (s-SiC-(2,2)₂) e o produto de dois níveis pela energia total do referencial com apenas um nível (s-SiC-(2,2)₁). O resultado, dividido pelo número de níveis, que neste exemplo é 2 (dois), é a variação de energia do nível 1 (um) para o nível 2 (dois) do nanotubo da família s-SiC-(2,2).

Na Figura 5.8 em (a) está ilustrado um gráfico da variação de energia pela altura e em (b) uma superfície da variação de energia pela altura e pelo diâmetro para

nanotubos *singlewalls armchair* de SiC com o método semi-empírico AM1. Os dados mostram cinco curvas que representam as famílias de nanotubos de acordo com os diâmetros.

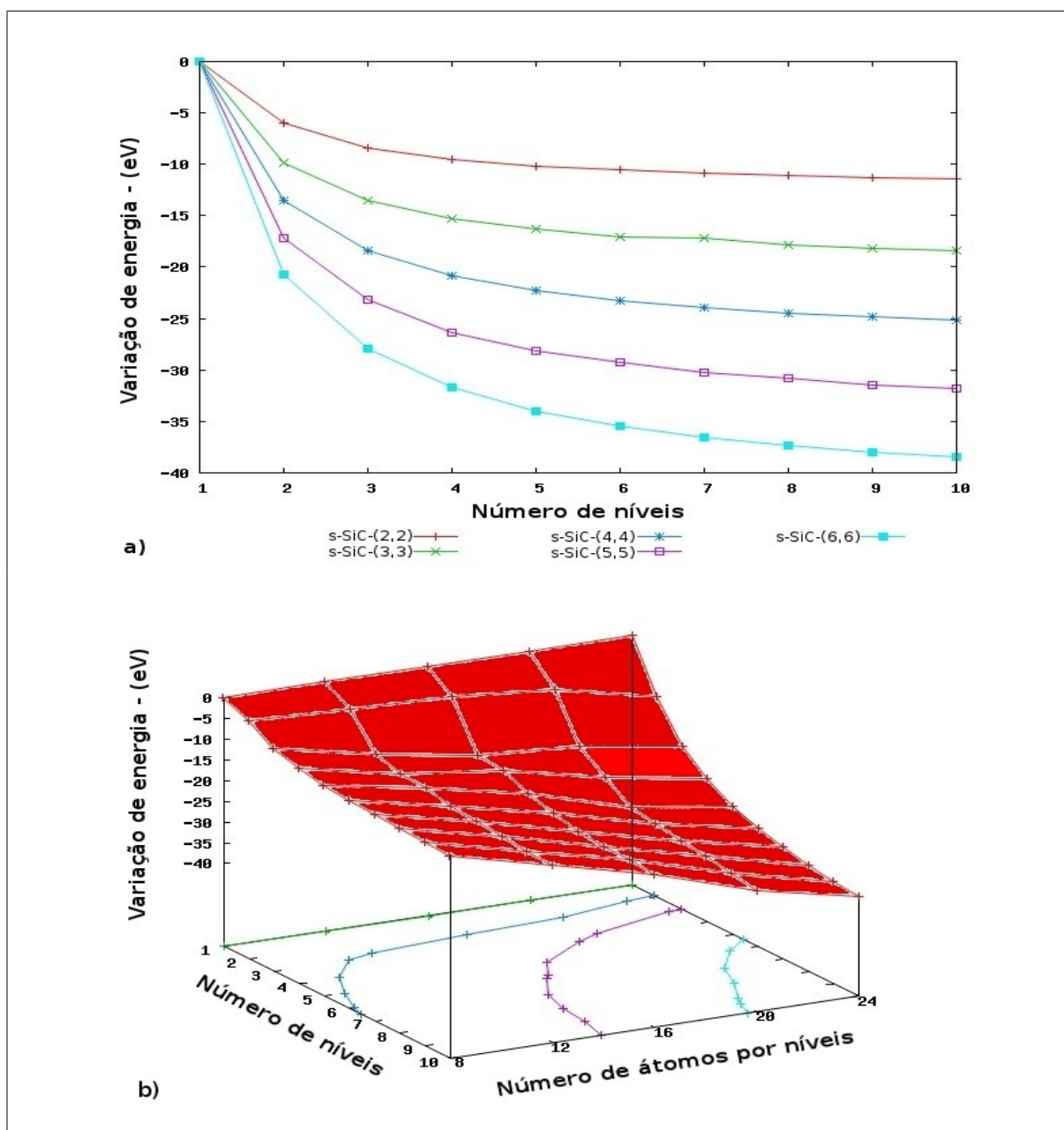


Figura 5.8 – Gráficos da variação de energia pela altura em (a) e variação de energia pela altura e diâmetro em (b) para *singlewalls armchair* de SiC pelo método semi-empírico AM1

No gráfico da Figura 5.8 (b) nota-se uma diminuição no valor da variação de energia com o aumento do crescimento do nanotubo tanto na vertical (número de níveis) quanto na horizontal (número de átomos por níveis).

Análises quantitativas e qualitativas das variações de energia do gráfico da Figura 5.8 (a) foram realizadas em três pontos das cinco curvas, sendo a primeira análise feita no início, a segunda no meio e a terceira no final de cada curva.

Como os cálculos das variações de energia são baseados em um referencial, que neste caso são modelos com apenas um nível, os valores no início de cada uma das cinco curvas são nulos devido ao próprio referencial, uma vez que a variação de energia entre dois modelos com um nível é zero.

A curva de coloração vermelha que representa a família de modelos s-SiC-(2,2) foi utilizada como exemplo para explicar como os valores das variações de energia no meio e no final desta curva foram obtidos e serão a base das análises quantitativas para o restante das curvas que representam as famílias de nanotubos *singlewalls armchair* e *zigzag*.

Nas Figuras 5.9 e 5.10 estão montados esquemas explicativos mostrando as representações dos modelos e os cálculos detalhados.

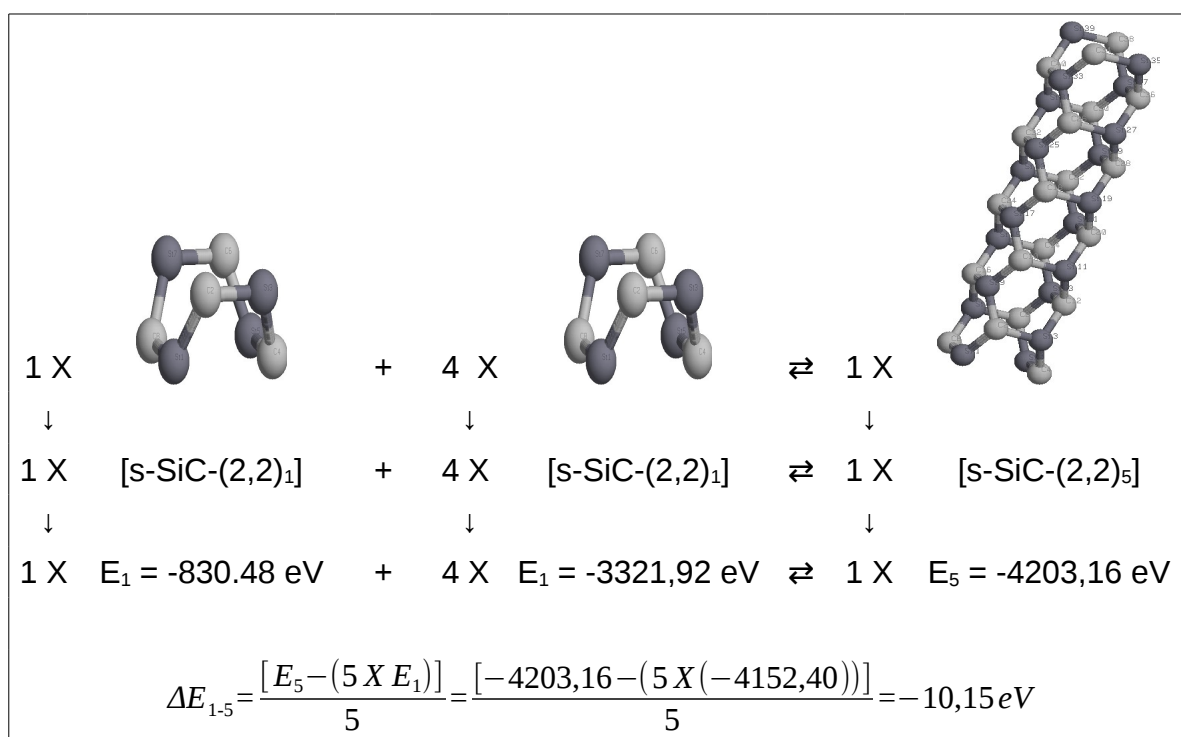


Figura 5.9 – Cálculo de variação de energia no meio da curva para modelos de nanotubos da família s-SiC-(2,2) com método semi-empírico AM1

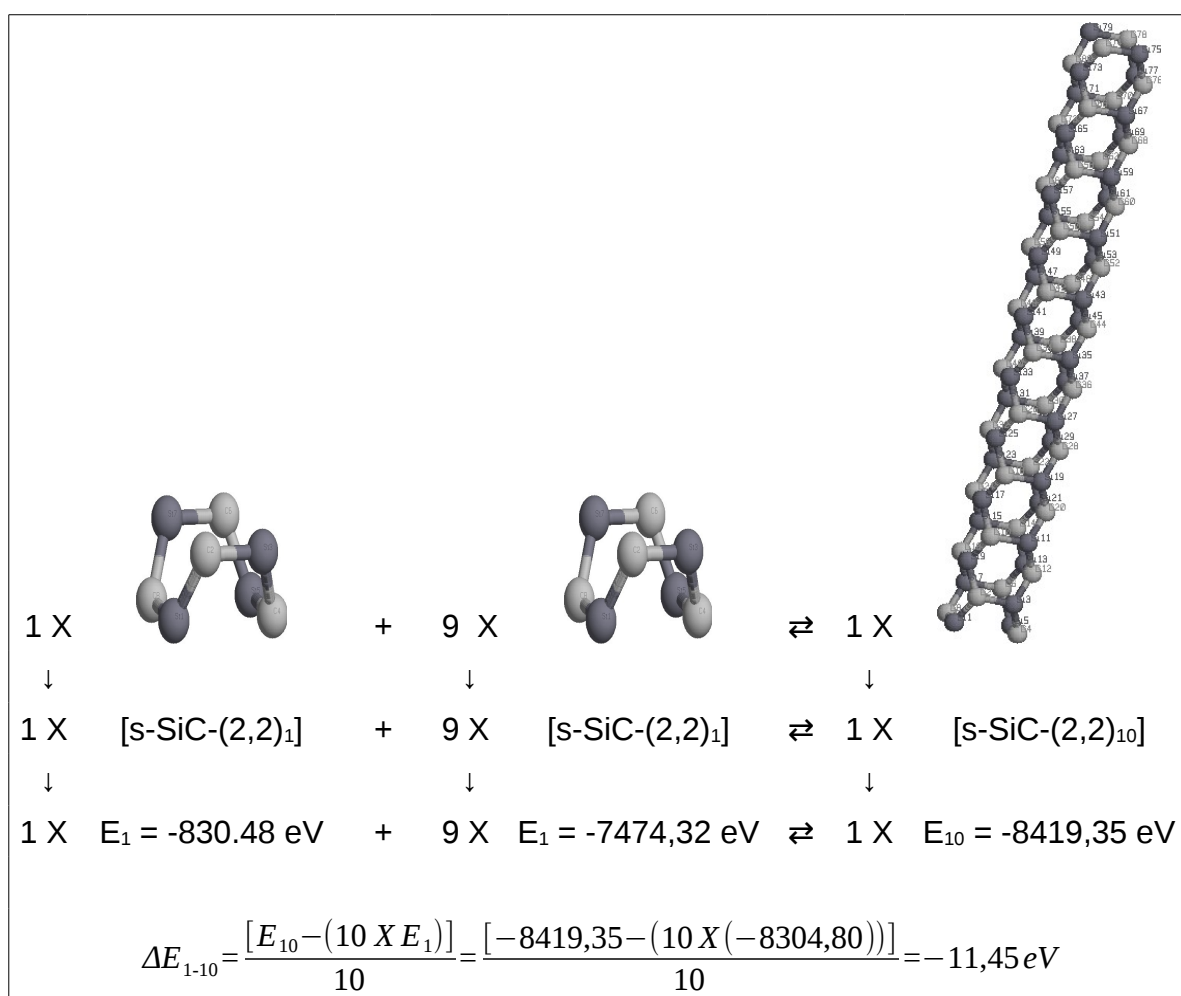


Figura 5.10 – Cálculo de variação de energia no final da curva para modelos de nanotubos da família s-SiC-(2,2) com método semi-empírico AM1

As Figuras 5.9 e 5.10 mostram resultados de cálculos de variações de energia do início para o meio e do meio para o final na curva para o modelo da família s-SiC-(2,2). Os detalhes mostram que a variação do primeiro ao quinto nível (ΔE_{1-5}) e do primeiro ao décimo nível (ΔE_{1-10}) são negativas com valores de -10,15 e -11,45 eV, respectivamente.

Os resultados realizados nos três pontos de cada uma das cinco curvas que representam o restante das famílias dos nanotubos *armchair* estão relacionados na Tabela 5.5 onde E_0 é a energia total do nanotubo com um nível (referencial) e o termo E é a energia total do nanotubo analisado. As curvas estão separadas em grupos de acordo com as cores das linhas que representam cada família.

Tabela 5.5 – Variação de energia em três regiões das curvas que representam as famílias de modelos de nanotubos *singlewalls armchair* de SiC pelo método semi-empírico AM1

Curva	Cor da linha	Local na curva	Família de Nanotubos	Átomos/níveis	Nº níveis	E ₀ (eV)	E (eV)	ΔE (eV)
1	Vermelha	início	s-SiC-(2,2)	8	1	-830,48	-830,48	0,00
1	Vermelha	meio	s-SiC-(2,2)	8	5	-830,48	-4203,16	-10,15
1	Vermelha	final	s-SiC-(2,2)	8	10	-830,48	-8419,35	-11,45
2	Verde	início	s-SiC-(3,3)	12	1	-1249,66	-1249,66	0,00
2	Verde	meio	s-SiC-(3,3)	12	5	-1249,66	-6329,87	-16,31
2	Verde	final	s-SiC-(3,3)	12	10	-1249,66	-12680,91	-18,43
3	Azul escuro	início	s-SiC-(4,4)	16	1	-1667,89	-1667,89	0,00
3	Azul escuro	meio	s-SiC-(4,4)	16	5	-1667,89	-8450,68	-22,24
3	Azul escuro	final	s-SiC-(4,4)	16	10	-1667,89	-16930,81	-25,19
4	Lilás	início	s-SiC-(5,5)	20	1	-2085,82	-2085,82	0,00
4	Lilás	meio	s-SiC-(5,5)	20	5	-2085,82	-10569,84	-28,14
4	Lilás	final	s-SiC-(5,5)	20	10	-2085,82	-21176,16	-31,79
5	Azul claro	início	s-SiC-(6,6)	24	1	-2503,61	-2503,61	0,00
5	Azul claro	meio	s-SiC-(6,6)	24	5	-2503,61	-12687,91	-33,97
5	Azul claro	final	s-SiC-(6,6)	24	10	-2503,61	-25421,14	-38,50

Os valores das variações de energia diminuem ao longo das curvas e se apresentam menores para modelos mais longos e largos. Os dados teóricos estão coerentes com os experimentais, uma vez que a ocorrência de nanotubos muito pequenos e finos é menos provável que nanotubos maiores e mais largos (SUN *et al*, 2002; KELLER *et al*, 2003; TAGUCHI *et al*, 2005; XIE *et al*, 2007; TAGUCHI e SHAMOTO, 2012; OLLIVIER *et al*, 2012).

Este detalhe pode ser observado pelas declividades nos finais de cada curva no gráfico da Figura 5.8 (a) que se mostram menos acentuadas para os modelos menores e mais estreitos. Tais declividades indicam regiões mais estáveis em caso de prolongamento do eixo X, o qual representa o número de níveis.

Como na análise de variação de energia, analisou-se as inclinações em duas regiões das curvas, uma do início para o meio e outra do meio para o final através do cálculo das derivadas parciais.

A Equação 5.2 foi escrita e representa a derivada parcial das variações de energia pela variação da altura com os diâmetros constantes.

$$\left(\frac{\partial E_{fi}}{\partial h}\right)_{(n,m)} \quad (5.2)$$

Na Equação 5.2 o termo ∂E_{fi} representa a derivada parcial da variação de energia do nanotubo mais alto (f) ou situação final e a variação de energia do nanotubo mais baixo (i) ou situação inicial. O termo ∂h representa a variação da altura do nanotubo mais alto e o mais baixo e os termos (n, m) o número de átomos por níveis ou o diâmetro que, neste caso, é constante. Essas derivadas parciais não possuem unidade de medida.

A Figura 5.11 ilustra um esquema que explica como estas derivadas foram calculadas utilizando a curva que representa a família de modelos s-SiC-(2,2) como exemplo. Para o restante dos *singlewalls armchair* e *zigzag* segue-se a mesma lógica.

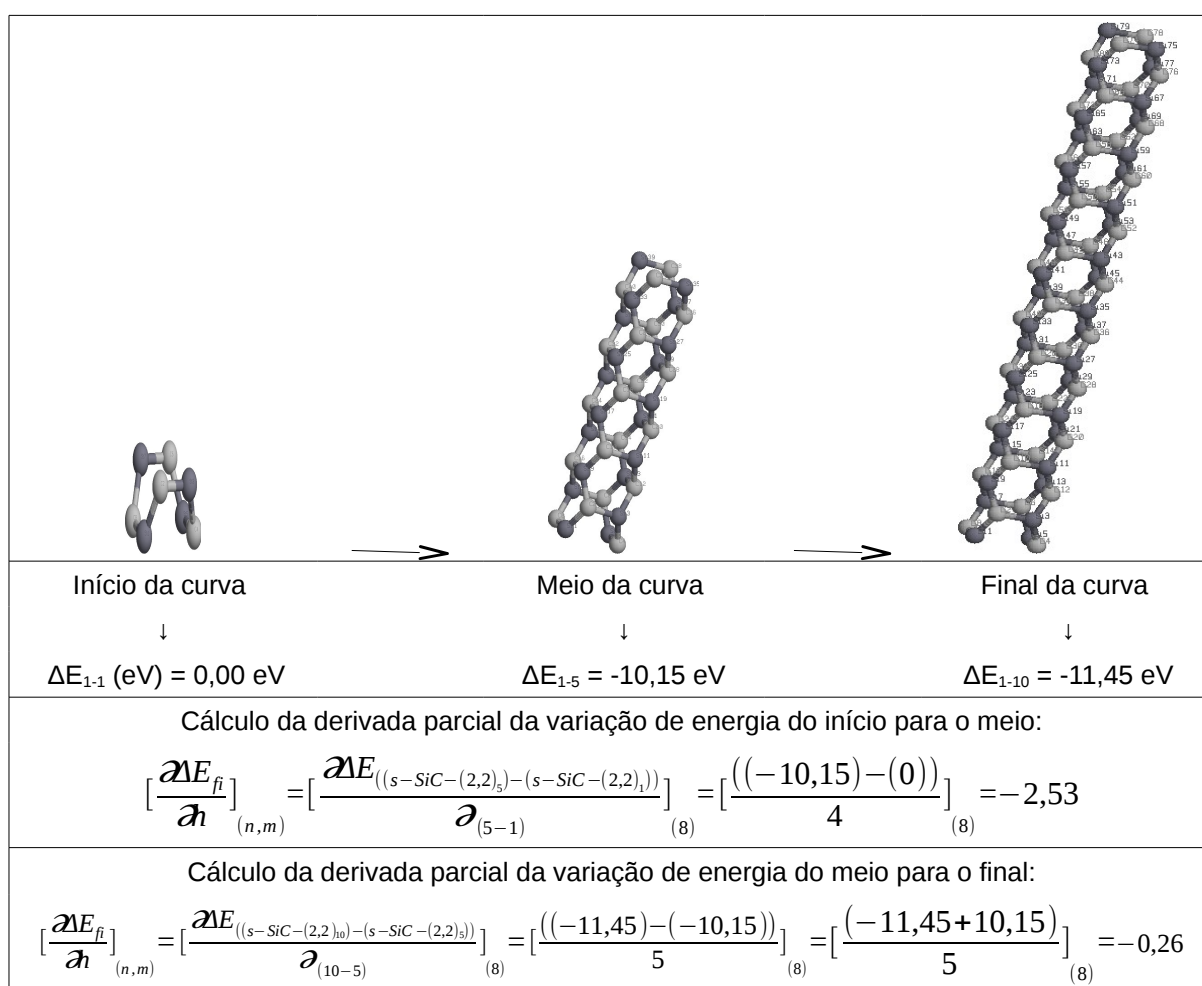


Figura 5.11 – Cálculos de derivadas parciais na curva que representa a família s-SiC-(2,2)

A Figura 5.11 mostra que as derivadas parciais nas regiões do início para o meio e do meio para o final da curva que representa a família s-SiC-(2,2) são negativas, com valores de -2,53 e -0,26, respectivamente.

Estes dados comprovam a inclinação negativa da curva, como podemos visualizar no gráfico da Figura 5.8 (a), contudo o valor tornou-se menos negativo do meio para o final que do início para o meio. Isso explica o motivo da inclinação da curva ser negativa e mais acentuada do início para o meio que do meio para o final.

Os valores negativos indicam que a estabilidade tende para modelos com mais alturas. Como o valor no final da curva se mantém negativo mostra que a curva tende a continuar decrescendo caso se prolongue o eixo das abcissas.

A Tabela 5.6 traz os valores de todas essas taxas para o restante das famílias dos *singlewall armchair* de SiC calculados pelo método semi-empírico AM1 onde os termos s-SiC-(n,n) nas derivadas representam nanotubos *singlewall armchair*.

Tabela 5.6 – Derivadas parciais das variações de energia para *singlewall armchair* de SiC com método semi-empírico AM1

Nanotubos	ΔE_{1-1} (eV)	ΔE_{1-5} (eV)	ΔE_{1-10} (eV)	$\left[\frac{\partial E_{((s-SiC-(n,n))_5 - ((s-SiC-(n,n))_1))}}{\partial_{(5-1)}} \right]_{(n,m)}$	$\left[\frac{\partial E_{((s-SiC-(n,n))_{10} - ((s-SiC-(n,n))_5))}}{\partial_{(10-5)}} \right]_{(n,m)}$
s-SiC-(2,2)	0,00	-10,15	-11,45	-2,53	-0,26
s-SiC-(3,3)	0,00	-16,31	-18,43	-4,07	-0,42
s-SiC-(4,4)	0,00	-22,24	-25,19	-5,56	-0,59
s-SiC-(5,5)	0,00	-28,14	-31,79	-7,04	-0,73
s-SiC-(6,6)	0,00	-33,97	-38,50	-8,49	-0,90

Os valores das taxas relacionados na Tabela 5.6 mostram-se negativos nas duas regiões das curvas, início para o meio e meio para o final, comprovando as inclinações negativas no gráfico da Figura 5.8 (a). Estes valores indicam que a estabilidade está tendendo para modelos com mais alturas.

Podemos observar nos gráficos da Figura 5.8 (a) e (b) que as curvas tendem à

variações nulas com o acréscimo de níveis sobre o nanotubo e analisando-se as derivadas parciais na Tabela 5.6 podemos observar que os valores tendem a zero mais rapidamente do meio para o final das curvas, porém estes valores torna-se menos positivos para os modelos mais largos.

Resumidamente, as derivadas indicam que a estabilidade tende para modelos mais longos e largos, uma vez que a inclinação da curva para os mais largos é mais acentuada. O nanotubo s-SiC-(6,6)₁₀ por exemplo, apresentou o menor valor (-0.90), comprovando que as estruturas com maior número de níveis e número de átomos por nível tendem a ser mais estáveis que os nanotubos menores e mais finos.

Realizou-se análises de variação de energia com o restante dos métodos e na Figura 5.12 estão dispostos todos os resultados com os métodos semi-empíricos AM1 e MNDO e *ab initio* HF/3-21G, HF/6-31G, B3LYP/3-21G e B3LYP/6-31G em gráficos das variações de energia nos eixos Y e número de níveis no eixo X conforme exemplo mostrado na Figura 5.8 (a).

Os resultados se mostraram similares para todos os métodos, confirmando que a variação de energia decresce com o aumento das alturas e diâmetros dos nanotubos.

Apenas os resultados com o método *ab initio* HF/3-21G, apresentado no gráfico da figura 5.12 (3), se mostrou divergente em alguns pontos em relação aos outros métodos. As informações neste gráfico mostram que a variação de energia do modelo s-SiC-(2,2)₂ é menor que dos modelos s-SiC-(3,3)₂, s-SiC-(4,4)₂, s-SiC-(5,5)₂, s-SiC-(6,6)₂, s-SiC-(3,3)₃, s-SiC-(4,4)₃, s-SiC-(3,3)₄, s-SiC-(3,3)₅, s-SiC-(3,3)₆, s-SiC-(3,3)₇, s-SiC-(3,3)₈, SiC-(3,3)₉ e muito próxima do s-SiC-(3,3)₁₀.

Estes resultados não estão coerentes com os resultados dos outros métodos que se mostraram menores em relação às demais estruturas.

Na Tabela 5.7 a seguir estão relacionadas todas as variações de energia nas três regiões das curvas que representam as famílias de singlewalls armchair de SiC pelos métodos semi-empíricos e *ab initio*.

Na Tabela 5.7 as variações de energia diminuem ao longo das curvas para todos os métodos utilizados e são menores para os modelos mais longos e largos onde o nanotubo s-SiC-(6,6) apresentou os menores valores em todos os métodos, confirmando maior estabilidade para este modelo. É interessante observar que todos os métodos e funções de base mostram a mesma tendência.

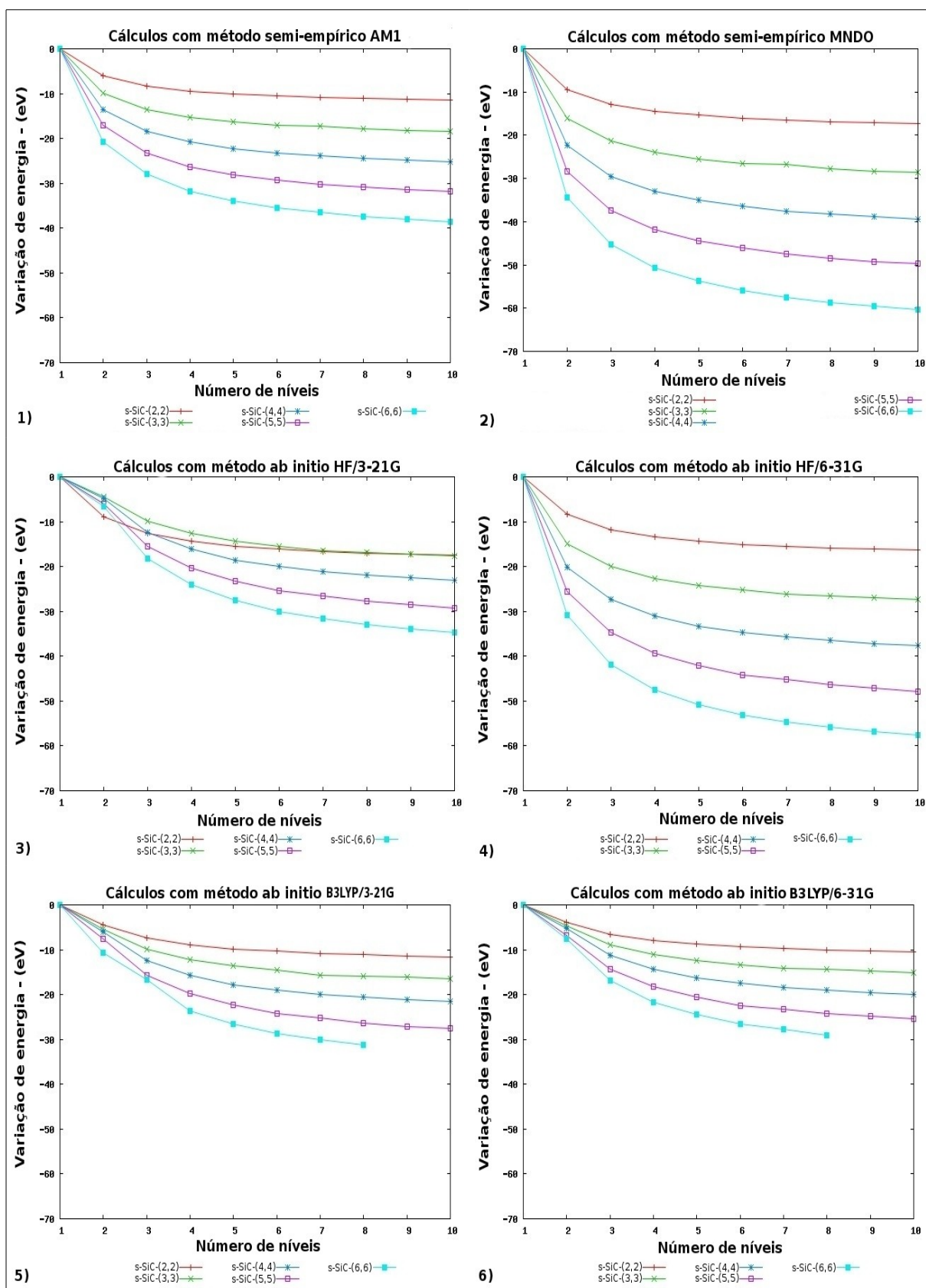


Figura 5.12 – Variação de energia para modelos de nanotubos *singlewalls armchair* de SiC com métodos semi-empíricos e *ab initio*

Tabela 5.7 – Variação de energia em três regiões das curvas que representam as famílias de modelos de nanotubos *singlewalls armchair* de SiC pelos métodos semi-empíricos e *ab initio*

Nanotubos	Local da curva	ΔE (Variação de energia) - eV					
		semi-empírico		<i>Ab initio</i>			
		AM1	MNDO	HF/3-21G	HF/6-31G	B3LYP/3-21G	B3LYP/6-31G
s-SiC-(2,2)	início	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
s-SiC-(2,2)	meio	-10,15	-15,37	-15,42	-14,39	-9,08	-8,77
s-SiC-(2,2)	final	-11,45	-17,29	-17,52	-16,38	-11,59	-10,42
s-SiC-(3,3)	início	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
s-SiC-(3,3)	meio	-16,31	-25,52	-14,32	-24,21	-13,67	-12,43
s-SiC-(3,3)	final	-18,43	-28,62	-17,66	-27,37	-16,51	-15,09
s-SiC-(4,4)	início	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
s-SiC-(4,4)	meio	-22,24	-35,08	-18,52	-33,33	-17,69	-16,33
s-SiC-(4,4)	final	-25,19	-39,33	-23,02	-37,62	-21,62	-19,93
s-SiC-(5,5)	início	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
s-SiC-(5,5)	meio	-28,14	-44,50	-23,29	-42,08	-22,40	-20,62
s-SiC-(5,5)	final	-31,79	-49,72	-29,30	-47,81	-27,58	-25,51
s-SiC-(6,6)	início	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
s-SiC-(6,6)	meio	-33,97	-53,80	-27,60	-50,81	-26,59	-24,49
s-SiC-(6,6)	final	-38,50	-65,26	-34,66	-57,56	-31,14	-28,75

Análises das derivadas parciais das variação de energia foram realizadas para o todos os métodos e estão relacionadas na Tabela 5.8 a seguir.

Tabela 5.8 – Derivadas parciais das variações de energia para *singlewall armchair* de SiC com métodos semi-empíricos e *ab initio*

Nanotubos	Sentido na curva	Derivadas parciais das variações de energia $\left(\frac{\partial E_i}{\partial h}\right)_{(n,m)}$					
		semi-empírico		<i>Ab initio</i>			
		AM1	MNDO	HF/3-21G	HF/6-31G	DFT/3-21G	DFT/6-31G
s-SiC-(2,2)	Início-meio	-2,53	-3,84	-3,85	-3,59	-2,27	-2,19
s-SiC-(2,2)	meio-final	-0,26	-0,38	-0,42	-0,39	-0,50	-0,33
s-SiC-(3,3)	início-meio	-4,07	-6,38	-3,58	-6,05	-3,42	-3,10
s-SiC-(3,3)	meio-final	-0,42	-0,62	-0,67	-0,63	-0,57	-0,53
s-SiC-(4,4)	início-meio	-5,56	-8,77	-4,63	-8,33	-4,42	-4,08
s-SiC-(4,4)	meio-final	-0,59	-0,85	-0,90	-0,86	-0,79	-0,72
s-SiC-(5,5)	início-meio	-7,04	-11,12	-5,82	-10,52	-5,60	-5,15
s-SiC-(5,5)	meio-final	-0,73	-1,04	-1,20	-1,14	-1,04	-0,98
s-SiC-(6,6)	início-meio	-8,49	-13,45	-6,90	-12,70	-6,65	-6,12
s-SiC-(6,6)	meio-final	-0,90	-2,29	-1,41	-1,35	-0,91	-0,85

De acordo com a Tabela 5.8 os valores das taxas diminuem do início para o meio das curvas e, do meio para o final, sofrem acréscimos, explicando o porquê das declividades mais acentuadas na primeira parte, à esquerda dos gráficos, em relação à outra metade, como pode ser visualizado na Figura 5.8 (a).

Também podemos comprovar que os valores estão tendendo a zero mais rapidamente do meio para o final das curvas, indicando tendência de estabilidade para modelos maiores e mais largos.

Como os valores nos finais das curvas continuam negativos, mostram que as curvas poderiam continuar decrescendo com o aumento do número de níveis e átomos por níveis.

5.3.1.1 – Análise de estabilidade entre *singlewalls armchair* de SiC isômeros

A análise de estabilidade entre *singlewalls armchair* isômeros foi realizada pela comparação entre os valores das energias totais de cada isômero, considerando como mais estável aquela que apresentasse o menor valor. A comparação dos valores indica probabilidade de formação de cada tipo de isômero.

Na Tabela 5.9 estão relacionados valores de energias totais de isômeros *singlewalls armchair* de SiC otimizados pelo método semi-empírico AM1 para análises. Os isômeros foram separados por grupos de acordo com o número total de átomos na estrutura. Na terceira coluna temos as representações estequiométricas de cada isômero para auxiliar na identificação do grupo.

Os dados da Tabela 5.9 mostram que a estabilidade dos isômeros varia com o número total de átomos e a ordem como estão ligados. Entre os grupos com dois isômeros podemos observar que a estabilidade se mostrou maior para os modelos mais largos e baixos como, por exemplo, entre os dois grupos (s-SiC-(2,2)₄ e s-SiC-(4,4)₂) e (s-SiC-(2,2)₈ e s-SiC-(4,4)₄). A explicação para a menor estabilidade dos mais estreitos, em relação aos mais largos, está na tensão provocada pelo raio menor, fazendo com que o sistema fique mais instável e, portanto, com energia mais elevada.

Entre os grupos de três isômeros a estabilidade encontrou um meio termo entre modelos (altos e finos) e (baixos e largos).

Tabela 5.9 – Energia total de *singlewalls armchair* de SiC isômeros com método semi-empírico AM1

Curva	Nanotubo	Estequiometria	Nº átomos/ níveis	Nº total de Átomos	Nº de níveis	Energia total (eV)
1	s-SiC-(2,2) ₂	Si ₈ C ₈	8	16	2	-1672,89
3	s-SiC-(4,4) ₁	Si ₈ C ₈	16	16	1	-1667,89
1	s-SiC-(2,2) ₃	Si ₁₂ C ₁₂	8	24	3	-2516,73
2	s-SiC-(3,3) ₂	Si ₁₂ C ₁₂	12	24	2	-2519,12
5	s-SiC-(6,6) ₁	Si ₁₂ C ₁₂	24	24	1	-2503,61
1	s-SiC-(2,2) ₄	Si ₁₆ C ₁₆	8	32	3	-3359,92
3	s-SiC-(4,4) ₂	Si ₁₆ C ₁₆	16	32	2	-3362,92
1	s-SiC-(2,2) ₅	Si ₂₀ C ₂₀	8	40	5	-4203,16
4	s-SiC-(5,5) ₂	Si ₂₀ C ₂₀	20	40	2	-4205,93
1	s-SiC-(2,2) ₆	Si ₂₄ C ₂₄	8	48	6	-5046,27
2	s-SiC-(3,3) ₄	Si ₂₄ C ₂₄	12	48	4	-5059,70
3	s-SiC-(4,4) ₃	Si ₂₄ C ₂₄	16	48	3	-5058,83
5	s-SiC-(6,6) ₂	Si ₂₄ C ₂₄	24	48	2	-5048,59
2	s-SiC-(3,3) ₅	Si ₃₀ C ₃₀	12	60	5	-6329,87
4	s-SiC-(5,5) ₃	Si ₃₀ C ₃₀	20	60	3	-6327,01
1	s-SiC-(2,2) ₈	Si ₃₂ C ₃₂	8	64	8	-6732,83
3	s-SiC-(4,4) ₄	Si ₃₂ C ₃₂	16	64	4	-6754,89
1	s-SiC-(2,2) ₉	Si ₃₆ C ₃₆	8	72	9	-7576,08
2	s-SiC-(3,3) ₆	Si ₃₆ C ₃₆	12	72	6	-7600,02
5	s-SiC-(6,6) ₃	Si ₃₆ C ₃₆	24	72	3	-7594,64
1	s-SiC-(2,2) ₁₀	Si ₄₀ C ₄₀	8	80	10	-8419,35
3	s-SiC-(4,4) ₅	Si ₄₀ C ₄₀	16	80	5	-8450,68
4	s-SiC-(5,5) ₄	Si ₄₀ C ₄₀	20	80	4	-8448,57
2	s-SiC-(3,3) ₈	Si ₄₈ C ₄₈	12	96	8	-10140,45
3	s-SiC-(4,4) ₆	Si ₄₈ C ₄₈	16	96	6	-10146,75
5	s-SiC-(6,6) ₄	Si ₄₈ C ₄₈	24	96	4	-10141,39
2	s-SiC-(3,3) ₁₀	Si ₆₀ C ₆₀	12	120	10	-12680,91
4	s-SiC-(5,5) ₆	Si ₆₀ C ₆₀	20	120	6	-12690,49
5	s-SiC-(6,6) ₅	Si ₆₀ C ₆₀	24	120	5	-12687,91
3	s-SiC-(4,4) ₉	Si ₇₂ C ₇₂	16	144	9	-15234,86
5	s-SiC-(6,6) ₆	Si ₇₂ C ₇₂	24	144	6	-15234,34
3	s-SiC-(4,4) ₁₀	Si ₈₀ C ₈₀	16	160	10	-16930,81
4	s-SiC-(5,5) ₈	Si ₈₀ C ₈₀	20	160	8	-16933,45

Comparando a energia total entre os grupos de três isômeros: s-SiC-(2,2)₃, s-SiC-(3,3)₂ e s-SiC-(6,6)₁, o segundo é o mais estável, assim como entre os modelos s-SiC-(2,2)₉, s-SiC-(3,3)₆ e s-SiC-(6,6)₃. A explicação está na quantidade de valências livres nas extremidades dos modelos. Embora o modelo mais estreito tenha menos valências livres que o mais largo, a diminuição na tenção, provocada pelo aumento no raio do mais largo, compensou o excesso de valências livres, porém o aumento do raio compensa o efeito.

As relações entre a maioria dos outros isômeros estão de acordos com este entendimento, todavia, para nanotubos com quarenta e oito átomos, os mais estáveis são os de maiores alturas.

Os valores das energias totais de *singlewalls armchair* de SiC isômeros realizados com os métodos semi-empíricos e *ab initio* estão dispostos na Tabela 5.10 a seguir para análises.

Conforme realizado com o AM1, os isômeros foram separados por grupos, de acordo as representações estequiométricas de cada modelo, para auxiliar na identificação dos grupos. Os métodos estão posicionados lado a lado para melhor comparação.

De acordo com a Tabela 5.11 nos grupos de dois tipos de isômeros, (altos e finos) e (baixos e largos) a estabilidade prevaleceu para modelos mais altos e finos para a maioria dos métodos. A discrepância se mostrou no grupo de modelos s-SiC-(2,2)₂ e s-SiC-(4,4)₁ realizados pelo método *ab initio* HF/3-21G e nos grupos de modelos (s-SiC-(2,2)₄ e s-SiC-(4,4)₂) e (s-SiC-(2,2)₅) e s-SiC-(5,5)₂) com o método semi-empírico AM1.

Como ocorrido nas análises com o AM1, na maioria dos resultados entre grupos de três isômeros, a estabilidade encontrou um meio termo entre modelos (altos e finos) e (baixos e largos). A exceção ocorreu entre o grupo de modelos: s-SiC-(2,2)₃, s-SiC-(3,3)₂ e s-SiC-(6,6)₁ onde a estabilidade se mostrou maior para o mais alto e fino (s-SiC-(2,2)₃) em todos os métodos utilizados, com exceção do semi-empírico AM1.

No grupo de quatro isômeros com quarenta e oito átomos no total, todos os métodos obtiveram a mesma tendência, mostrando que a estabilidade é maior para modelos mais altos e finos.

Tabela 5.10 – Energia total de *singlewalls armchair* de SiC isômeros com métodos semi-empíricos e *ab initio*

Nanotubos isômeros	Esteq.	Energia total - (eV)					
		Semi-empírico		<i>Ab initio</i>			
		AM1	MNDO	HF/3-21G	HF/6-31G	B3LYP/3-21G	B3LYP/6-31G
s-SiC-(2,2) ₂	Si ₈ C ₈	-1672,89	-1695,68	-70732,65	-71095,12	-70911,43	-71278,68
s-SiC-(4,4) ₁	Si ₈ C ₈	-1667,89	-1681,31	-70735,46	-71082,62	-70911,14	-71279,35
s-SiC-(2,2) ₃	Si ₁₂ C ₁₂	-2516,73	-2553,43	-106110,01	-106652,95	-106376,18	-106926,28
s-SiC-(3,3) ₂	Si ₁₂ C ₁₂	-2519,12	-2552,39	-106107,42	-106651,34	-106373,55	-106924,69
s-SiC-(6,6) ₁	Si ₁₂ C ₁₂	-2503,61	-2523,11	-106105,94	-106625,65	-106368,96	-106921,08
s-SiC-(2,2) ₄	Si ₁₆ C ₁₆	-3359,92	-3411,04	-141486,97	-142210,49	-141840,75	-142573,82
s-SiC-(4,4) ₂	Si ₁₆ C ₁₆	-3362,92	-3407,23	-141480,50	-142205,77	-141834,47	-142569,36
s-SiC-(2,2) ₅	Si ₂₀ C ₂₀	-4203,16	-4268,66	-176864,13	-177768,22	-177305,57	-178221,58
s-SiC-(5,5) ₂	Si ₂₀ C ₂₀	-4205,93	-4261,33	-176853,00	-177759,51	-177294,98	-178213,51
s-SiC-(2,2) ₆	Si ₂₄ C ₂₄	-5046,27	-5126,22	-212241,05	-213325,72	-212770,18	-213869,13
s-SiC-(3,3) ₄	Si ₂₄ C ₂₄	-5059,70	-5136,41	-212247,70	-213333,80	-212774,76	-213875,22
s-SiC-(4,4) ₃	Si ₂₄ C ₂₄	-5058,83	-5132,37	-212243,36	-213330,19	-212770,88	-213872,07
s-SiC-(6,6) ₂	Si ₂₄ C ₂₄	-5048,59	-5115,10	-212225,20	-213312,94	-215735,54	-213857,40
s-SiC-(3,3) ₅	Si ₃₀ C ₃₀	-6329,87	-6428,30	-265317,88	-266675,07	-265975,50	-267350,62
s-SiC-(5,5) ₃	Si ₃₀ C ₃₀	-6327,01	-6418,95	-265308,06	-266666,52	-265966,78	-267343,15
s-SiC-(2,2) ₈	Si ₃₂ C ₃₂	-6732,83	-6841,46	-282995,10	-284440,92	-283699,48	-285164,33
s-SiC-(4,4) ₄	Si ₃₂ C ₃₂	-6754,89	-6857,26	-283006,28	-284454,66	-283707,39	-285174,88
s-SiC-(2,2) ₉	Si ₃₆ C ₃₆	-7576,08	-7698,97	-318372,23	-319998,62	-319164,28	-320812,07
s-SiC-(3,3) ₆	Si ₃₆ C ₃₆	-7600,02	-7720,15	-318388,08	-320016,36	-319176,23	-320826,02
s-SiC-(6,6) ₃	Si ₃₆ C ₃₆	-7594,64	-7704,94	-318372,35	-320002,38	-316847,95	-320813,89
s-SiC-(2,2) ₁₀	Si ₄₀ C ₄₀	-8419,35	-8556,59	-353749,31	-355556,27	-354628,95	-356459,69
s-SiC-(4,4) ₅	Si ₄₀ C ₄₀	-8450,68	-8581,97	-353769,92	-355579,82	-354644,71	-356478,45
s-SiC-(5,5) ₄	Si ₄₀ C ₄₀	-8448,57	-8576,44	-353763,53	-355573,91	-354639,00	-356473,20
s-SiC-(3,3) ₈	Si ₄₈ C ₄₈	-10140,45	10303,88	-424528,69	-426699,15	-425577,95	-427777,05
s-SiC-(4,4) ₆	Si ₄₈ C ₄₈	-10146,75	-10306,89	-424532,67	-426704,13	-425581,07	-427781,11
s-SiC-(6,6) ₄	Si ₄₈ C ₄₈	-10141,39	-10294,81	-424520,11	-426692,41	-425570,12	-427770,94
s-SiC-(3,3) ₁₀	Si ₆₀ C ₆₀	-12680,91	-12887,65	-530669,11	-533381,75	-531979,37	-534727,81
s-SiC-(5,5) ₆	Si ₆₀ C ₆₀	-12690,49	-12890,37	-530676,06	-533390,21	-531985,21	-534734,97
s-SiC-(6,6) ₅	Si ₆₀ C ₆₀	-12687,91	-12884,55	-530667,73	-533382,32	-531977,76	-534727,93
s-SiC-(4,4) ₉	Si ₇₂ C ₇₂	-15234,86	-15481,64	-636821,79	-640077,91	-638390,98	-641689,92
s-SiC-(6,6) ₆	Si ₇₂ C ₇₂	-15234,34	-15474,17	-636816,28	-640073,12	-638386,29	-641685,77
s-SiC-(4,4) ₁₀	Si ₈₀ C ₈₀	-16930,81	-17206,41	-707584,90	-711202,56	-709327,73	-712992,95
s-SiC-(5,5) ₈	Si ₈₀ C ₈₀	-16933,45	-17205,33	-707586,77	-711204,77	-709329,51	-712994,94

5.3.2 – Análise da variação de energia dos nanotubos *singlewalls zigzag* de SiC

Similar ao tópico 5.3.1, foram realizadas análises de variação de energia para modelos de nanotubos *singlewalls zigzag* de SiC após submetidos aos seis métodos utilizados nesta pesquisa. A Figura 5.13 (a) apresenta um gráfico da variação de energia pela altura e em (b) uma superfície da variação de energia pela altura e diâmetro de nanotubos *singlewalls zigzag* de SiC pelo método semi-empírico AM1.

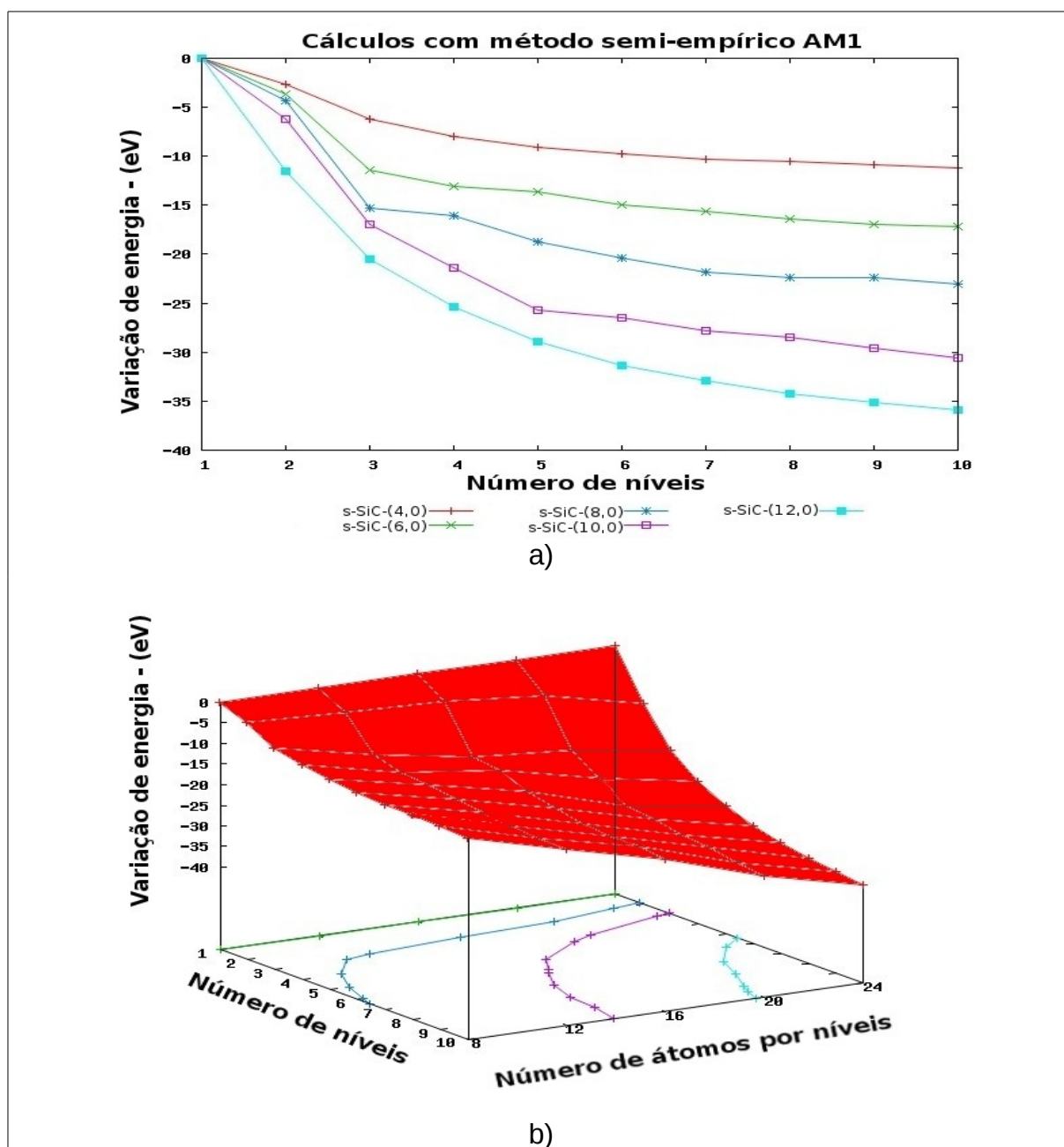


Figura 5.13 – Gráficos da variação de energia pela altura em (a) e variação de energia pela altura e diâmetro em (b) para *singlewalls zigzag* de SiC pelo método semi-empírico AM1

O gráfico da Figura 5.13 (a) mostra cinco curvas representando as famílias de nanotubos ordenadas de acordo com o diâmetro.

A metodologia de obtenção das variações de energia ao longo do crescimento vertical dos *singlewalls zigzag* foi similar ao dos *armchair*. A Equação 5.1 foi utilizada onde os resultados para os *zigzag* estão coerentes com os dados dos modelos *armchair*.

Como observado nos *singlewalls armchair*, em ambos os dois gráficos da Figura 5.13 ocorre diminuição no valor da variação de energia com o aumento da altura e do diâmetro.

Na Tabela 5.11 variações de energia em três regiões (início, meio e final) das cinco curvas que representam nanotubos *singlewalls zigzag* de SiC pelo método semi-empírico AM1 estão relacionadas onde E_0 é a energia total do nanotubo com um nível (referencial) e E representa a energia total do nanotubo analisado. As curvas estão separadas em grupos de acordo com as cores das linhas.

Tabela 5.11 – Variação de energia em três regiões das curvas que representam as famílias de modelos de nanotubos *singlewalls zigzag* de SiC pelo método semi-empírico AM1

Curva	Cor da linha	Local curva	Nanotubos	Átomos/níveis	Nº de níveis	E_0 (eV)	E (eV)	ΔE (eV)
1	Vermelha	início	s-SiC-(4,0)	8	1	-831,26	-831,26	0,00
1	Vermelha	meio	s-SiC-(4,0)	8	5	-831,26	-4202,05	-9,15
1	Vermelha	final	s-SiC-(4,0)	8	10	-831,26	-8424,79	-11,21
2	Verde	início	s-SiC-(6,0)	12	1	-1250,46	-1250,46	0,00
2	Verde	meio	s-SiC-(6,0)	12	5	-1250,46	-6320,46	-13,63
2	Verde	final	s-SiC-(6,0)	12	10	-1250,46	-12676,62	-17,20
3	Azul escuro	início	s-SiC-(8,0)	16	1	-1669,23	-1669,23	0,00
3	Azul escuro	meio	s-SiC-(8,0)	16	5	-1669,23	-8439,75	-18,71
3	Azul escuro	final	s-SiC-(8,0)	16	10	-1669,23	-16922,88	-23,05
4	Lilás	início	s-SiC-(10,0)	20	1	-2086,46	-2086,46	0,00
4	Lilás	meio	s-SiC-(10,0)	20	5	-2086,46	-10560,71	-25,68
4	Lilás	final	s-SiC-(10,0)	20	10	-2086,46	-21170,77	-30,61
5	Azul claro	início	s-SiC-(12,0)	24	1	-2504,12	-2504,12	0,00
5	Azul claro	meio	s-SiC-(12,0)	24	5	-2504,12	-12665,37	-28,95
5	Azul claro	final	s-SiC-(12,0)	24	10	-2504,12	-25400,38	-35,91

Os valores das variações de energia diminuem ao longo das curvas e são mais negativos para modelos mais altos e largos. O nanotubo s-SiC-(12,0)₁₀ por exemplo, tem o menor valor (-35,91 eV) no final da curva entre todos os modelos *zigzag*. Já o s-SiC-(4,0)₁₀ tem o valor mais positivo entre todos (-11,21 eV). Quanto mais negativo é o valor da variação indica que tende para regiões mais estáveis em caso de prolongamento do eixo X, o qual representa o número de níveis.

Semelhantemente aos *singlewalls armchair*, se observarmos as declividades nos finais de cada uma das cinco curvas do gráfico da Figura 5.13 (a) podemos notar que elas se mostram menos acentuadas para modelos menores e mais estreitos.

Analisar as inclinações nas três regiões destas curvas, como foi feito com os *armchair* contribuiu para a busca dos modelos mais estáveis.

Para analisar as declividades das cinco curvas que representam os *singlewalls zigzag* a Equação 5.2 foi utilizada onde as derivadas foram calculadas em duas regiões das curvas, uma do início para o meio e outra do meio para o final.

Como exemplo, na Tabela 5.12 temos resultados destas derivadas parciais com o método semi-empírico AM1 onde o termo s-SiC-(n,0), nas derivadas, está representando nanotubos *singlewall zigzag*.

Tabela 5.12 – Derivadas parciais das variações de energia para *singlewall zigzag* de SiC com método semi-empírico AM1

Nanotubos	ΔE_{1-1} (eV)	ΔE_{1-5} (eV)	ΔE_{1-10} (eV)	$\left[\frac{\partial E_{((s-SiC-(n,0))_5)-((s-SiC-(n,0))_1)}}{\partial_{(5-1)}} \right]_{(n,m)}$	$\left[\frac{\partial E_{((s-SiC-(n,0))_{10})-((s-SiC-(n,0))_5)}}{\partial_{(10-5)}} \right]_{(n,m)}$
s-SiC-(4,0)	0,00	-9,15	-11,21	-2,29	-0,41
s-SiC-(6,0)	0,00	-13,63	-17,20	-3,41	-0,71
s-SiC-(8,0)	0,00	-18,71	-23,05	-4,68	-0,87
s-SiC-(10,0)	0,00	-25,68	-30,61	-6,42	-0,99
s-SiC-(12,0)	0,00	-28,95	-35,91	-7,23	-1,39

Os valores das taxas relacionados na Tabela 5.12 mostram-se negativos nas duas regiões das curvas, uma do início para o meio e outra do meio para o final, o que comprova as inclinações negativas nos gráficos da Figura 5.13 (a) e (b). Estes dados indicam que a estabilidade está tendendo para modelos com mais alturas.

Podemos observar no gráfico da Figura 5.13 (a) e (b) que as variações tendem a zero com o acréscimo de níveis sobre o nanotubo. Analisando as derivadas parciais da Tabela 5.12 podemos notar que os valores tendem a zero mais rapidamente do meio para o final das curvas do que do início para o meio, entretanto estes valores torna-se menos positivos para os modelos mais largos, ou seja, as derivadas parciais indicam que a inclinação da curva para os mais largos é mais acentuada.

O nanotubo s-SiC-(12,0)₁₀ por exemplo, apresentou o valor de -1,39 enquanto o s-SiC-(4,0)₁₀ o valor de -0,41, comprovando que as estruturas mais altas e largas tendem a ser mais estáveis que os nanotubos mais baixos e mais finos.

A Figura 5.14 apresenta resultados de cálculos de energia com todos os métodos semi-empíricos e *ab initio* conforme exemplo mostrado na Figura 5.13 (a). Os resultados para todos os métodos e funções de base mostraram a mesma tendência, confirmando que a variação de energia decresce com o crescimento vertical (altura) e radial (diâmetro) dos nanotubos.

No gráfico seis da Figura 5.14 não são mostradas duas linhas que representam as famílias de nanotubos s-SiC-(10,0) e s-SiC-(12,0) porque os cálculos quânticos para estes modelos, com o método B3LYP/6-31G, não foram realizados.

Diferentemente dos modelos *armchair*, nos *zigzag* o método *ab initio* HF/3-21G apresentou resultados coerentes com o restante dos métodos. As variações de energia, neste caso, como mostrado no gráfico, estão decrescendo com o crescimento dos nanotubos na vertical e na horizontal.

Na Tabela 5.13 a seguir, os valores das variações de energia nas três regiões das curvas de cada gráfico da Figura 5.14 estão relacionados. Entre os métodos semi-empíricos, o MNDO obteve o menor valor (-58,12 eV). Para os *ab initio*, o menor valor foi de -51,86 eV pelo método HF/3-21G.

A seguir estão relacionadas todas as derivadas parciais das variações de energia nas três regiões das curvas que representam os nanotubos *singlewalls zigzag* de SiC pelos métodos semi-empíricos *ab initio*.

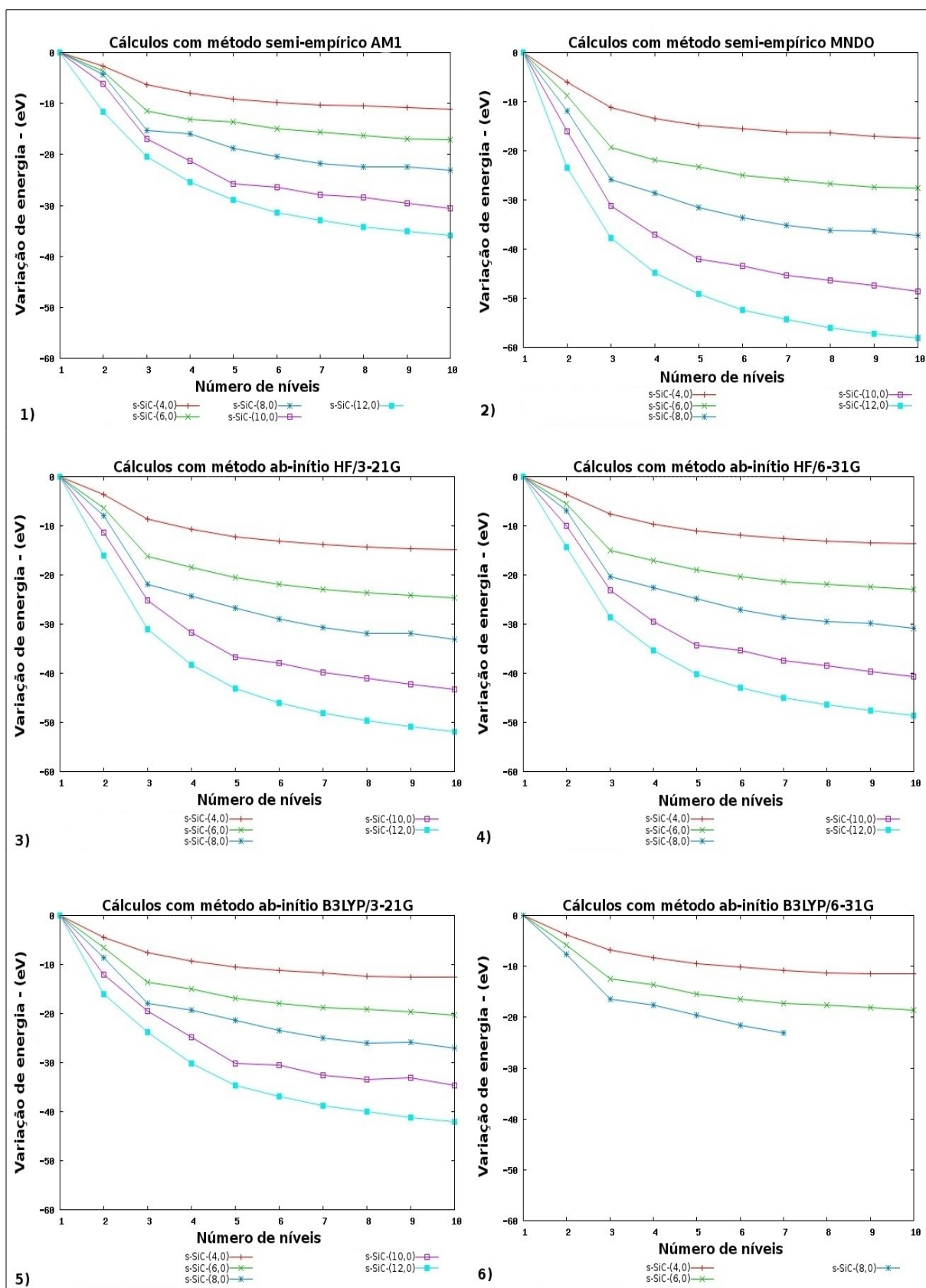


Figura 5.14 – Variação de energia para modelos de nanotubos *singlewalls zigzag* de SiC com métodos semi-empíricos e *ab initio*

Tabela 5.13 – Variação de energia em três regiões das curvas que representam as famílias de modelos de nanotubos *singlewalls zigzag* de SiC pelos métodos semi-empíricos e *ab initio*

Nanotubos	Local curva	ΔE (Variação de energia) – eV					
		Semi-empírico		<i>Ab initio</i>			
		AM1	MNDO	HF/3-21G	HF/6-31G	B3LYP/3-21G	B3LYP/6-31G
s-SiC-(4,0)	início	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
s-SiC-(4,0)	meio	-9,15	-14,91	-12,17	-11,04	-10,44	-9,43
s-SiC-(4,0)	final	-11,21	-17,33	-14,82	-13,57	-12,62	-11,49
s-SiC-(6,0)	início	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
s-SiC-(6,0)	meio	-13,63	-23,19	-20,56	-19,00	-16,87	-15,41
s-SiC-(6,0)	final	-17,20	-27,59	-24,74	-23,00	-20,30	-18,67
s-SiC-(8,0)	início	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
s-SiC-(8,0)	meio	-18,71	-31,47	-26,76	-24,83	-21,41	-19,59
s-SiC-(8,0)	final	-23,05	-37,28	-33,08	-30,94	-27,06	-23,13
s-SiC-(10,0)	início	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-
s-SiC-(10,0)	meio	-25,68	-42,00	-36,69	-34,33	-30,10	-
s-SiC-(10,0)	final	-30,61	-48,57	-43,29	-40,62	-34,69	-
s-SiC-(12,0)	início	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-
s-SiC-(12,0)	meio	-28,95	-49,20	-43,12	-40,17	-34,60	-
s-SiC-(12,0)	final	-35,91	-58,12	-51,86	-48,60	-42,12	-

Tabela 5.14 – Derivadas parciais das variações de energia para *singlewall zigzag* de SiC com métodos semi-empíricos e *ab initio*

Nanotubos	Sentido na curva	Derivada parcial das variações de energia $\left(\frac{\partial E_f}{\partial h}\right)_{(n,m)}$					
		AM1	MNDO	HF/3-21G	HF/6-31G	B3LYP/3-21G	B3LYP/6-31G
s-SiC-(4,0)	Início-meio	-2,29	-3,73	-3,04	-2,76	-2,61	-2,36
s-SiC-(4,0)	meio-final	-0,41	-0,48	-0,53	-0,51	-0,44	-0,41
s-SiC-(6,0)	início-meio	-3,41	-5,80	-5,14	-4,75	-4,22	-3,86
s-SiC-(6,0)	meio-final	-0,71	-0,88	-0,84	-0,80	-0,69	-0,66
s-SiC-(8,0)	início-meio	-4,68	-6,69	-6,69	-6,21	-5,36	-4,90
s-SiC-(8,0)	meio-final	-0,87	-1,16	-1,26	-1,22	-1,13	-1,77
s-SiC-(10,0)	início-meio	-6,42	-10,50	-9,17	-8,58	-7,52	-
s-SiC-(10,0)	meio-final	-0,99	-1,31	-1,32	-1,26	-0,92	-
s-SiC-(12,0)	início-meio	-7,23	-12,30	-10,78	-10,04	-8,65	-
s-SiC-(12,0)	meio-final	-1,39	-1,78	-1,74	-1,69	-1,50	-

De acordo com a Tabela 5.14 as derivadas parciais das variação de energia para todos os métodos diminuem do início para o meio das curvas e, do meio para o final, sofrem acréscimos, explicando as declividades mais acentuadas na primeira parte à esquerda dos gráficos em relação à outra metade, como pode ser visualizado nos gráficos da Figura 5.14. Também podemos observar que os valores estão ficando mais positivos, tendendo a zero, mais rapidamente do meio para o final das curvas, indicando tendência de estabilidade para modelos maiores e mais largos.

Como os valores nos finais das curvas continuam negativos demonstram que as curvas poderiam continuar decrescendo com o aumento do número de níveis e com o aumento do número de átomos por níveis.

5.3.2.1 – Análise de estabilidade entre *singlewalls zigzag* de SiC isômeros

Na Tabela 5.15 a seguir valores de energias totais de nanotubos *singlewalls zigzag* de SiC isômeros otimizados pelo método semi-empírico AM1 estão relacionados para análises. Os isômeros foram separados por grupos de acordo com o número total de átomos em cada estrutura. Na terceira coluna temos representações estequiométricas de cada isômero para auxiliar na identificação do grupo.

Conforme realizado com os *armchair*, realizou-se análises de estabilidade entre estes isômeros na conformação *zigzag* através da comparação dos valores das energias totais de cada estrutura no grupo. De acordo os valores da Tabela 5.15 a estabilidade varia com o número total de átomos e a ordem como estão ligados. Há situações em que os modelos mais finos e longos são mais estáveis que seus isômeros mais largos e baixos e em outras os largos e baixos são os mais estáveis.

Entre os grupos com dois isômeros podemos observar que a estabilidade se mostrou maior para os modelos mais altos e finos, diferentemente do ocorrido com os isômeros *armchair*. Por exemplo, entre os dois grupos de isômeros *armchair* [(s-SiC-(2,2)₄) e (s-SiC-(4,4)₂)] e [(s-SiC-(2,2)₈) e (s-SiC-(4,4)₄)] os mais estáveis foram os mais baixos e largos. Já entre os dois grupos de isômeros *zigzag* [(s-SiC-(4,0)₄) e (s-SiC-(8,0)₂)] e [(s-SiC-(4,0)₈) e (s-SiC-(8,0)₄)] ocorreu o contrário. A explicação está na diferente conectividade nas duas extremidades dos nanotubos *zigzag* que, conforme ilustrado nas Figuras 4.2 (a) e (b) da seção 4.

Tabela 5.15 – Energia total de *singlewalls zigzag* de SiC isômeros com método semi-empírico AM1

Curva	Nanotubo	Estequiometria	Nº átomos/ níveis	Nº total de Átomos	Nº de níveis	Energia total (eV)
1	s-SiC-(4,0) ₂	Si ₈ C ₈	8	16	2	-1667,80
3	s-SiC-(8,0) ₁	Si ₈ C ₈	16	16	1	-1669,23
1	s-SiC-(4,0) ₃	Si ₁₂ C ₁₂	8	24	3	-2512,55
2	s-SiC-(6,0) ₂	Si ₁₂ C ₁₂	12	24	2	-2508,18
5	s-SiC-(12,0) ₁	Si ₁₂ C ₁₂	24	24	1	-2504,12
1	s-SiC-(4,0) ₄	Si ₁₆ C ₁₆	8	32	3	-3357,20
3	s-SiC-(8,0) ₂	Si ₁₆ C ₁₆	16	32	2	-3347,04
1	s-SiC-(4,0) ₅	Si ₂₀ C ₂₀	8	40	5	-4202,05
4	s-SiC-(10,0) ₂	Si ₂₀ C ₂₀	20	40	2	-4185,37
1	s-SiC-(4,0) ₆	Si ₂₄ C ₂₄	8	48	6	-5046,20
2	s-SiC-(6,0) ₄	Si ₂₄ C ₂₄	12	48	4	-5054,08
3	s-SiC-(8,0) ₃	Si ₂₄ C ₂₄	16	48	3	-5053,73
5	s-SiC-(12,0) ₂	Si ₂₄ C ₂₄	24	48	2	-5031,34
2	s-SiC-(6,0) ₅	Si ₃₀ C ₃₀	12	60	5	-6320,46
4	s-SiC-(10,0) ₃	Si ₃₀ C ₃₀	20	60	3	-6310,20
1	s-SiC-(4,0) ₈	Si ₃₂ C ₃₂	8	64	8	-6734,01
3	s-SiC-(8,0) ₄	Si ₃₂ C ₃₂	16	64	4	-6741,05
1	s-SiC-(4,0) ₉	Si ₃₆ C ₃₆	8	72	9	-7578,81
2	s-SiC-(6,0) ₆	Si ₃₆ C ₃₆	12	72	6	-7592,32
5	s-SiC-(12,0) ₃	Si ₃₆ C ₃₆	24	72	3	-7573,79
1	s-SiC-(4,0) ₁₀	Si ₄₀ C ₄₀	8	80	10	-8424,79
3	s-SiC-(8,0) ₅	Si ₄₀ C ₄₀	16	80	5	-8439,75
4	s-SiC-(10,0) ₄	Si ₄₀ C ₄₀	20	80	4	-8431,21
2	s-SiC-(6,0) ₈	Si ₄₈ C ₄₈	12	96	8	-10134,55
3	s-SiC-(8,0) ₆	Si ₄₈ C ₄₈	16	96	6	-10137,65
5	s-SiC-(12,0) ₄	Si ₄₈ C ₄₈	24	96	4	-10118,07
2	s-SiC-(6,0) ₁₀	Si ₆₀ C ₆₀	12	120	10	-12676,62
4	s-SiC-(10,0) ₆	Si ₆₀ C ₆₀	20	120	6	-12677,61
5	s-SiC-(12,0) ₅	Si ₆₀ C ₆₀	24	120	5	-12665,37
3	s-SiC-(8,0) ₉	Si ₇₂ C ₇₂	16	144	9	-15224,50
5	s-SiC-(12,0) ₆	Si ₇₂ C ₇₂	24	144	6	-15212,91
3	s-SiC-(8,0) ₁₀	Si ₈₀ C ₈₀	16	160	10	-16922,88
4	s-SiC-(10,0) ₈	Si ₈₀ C ₈₀	20	160	8	-16919,16

Entre os grupos de três isômeros *zigzag* houve a mesma tendência de estabilidade que o observado para o grupo dos *armchair*. A estabilidade encontrou um meio termo entre modelos (altos e finos) e (baixos e largos). Por exemplo, entre os três isômeros (s-SiC-(4,0)₃, s-SiC-(6,0)₂ e s-SiC-(12,0)₁) o segundo é o mais estável, assim como entre os modelos (s-SiC-(4,0)₉, s-SiC-(6,0)₆ e s-SiC-(12,0)₃).

Como nos *armchair* a explicação está nas valências livres nas extremidades dos tubos e na tensão provocada pela diminuição do diâmetro. Enquanto no nanotubo mais estreito a quantidade de valências livres nas pontas seja menor que no mais largo, o aumento da tensão, provocada pela diminuição do raio, pode aumentar a energia do sistema. Por outro lado o aumento do raio diminui a tensão, porém aumenta o número de elétrons livres nas extremidades dos tubos.

No grupo de quatro isômeros os resultados estão de acordo com este entendimento onde os mais estáveis são os de maiores alturas.

As energias totais entre *singlewalls zigzag* de SiC isômeros com os métodos semi-empíricos e *ab initio* foram coletadas e relacionadas na Tabela 5.16 a seguir. Os isômeros foram separados por grupos de acordo as representações estequiométricas de cada modelo para auxiliar na identificação dos grupos. Os métodos estão posicionados lado a lado para melhor comparação.

Na Tabela 5.16 nos grupos de dois tipos de isômeros, (altos e finos) e (baixos e largos) prevaleceu a estabilidade para os modelos mais altos e finos para a maioria dos métodos, assim como ocorrido nos *armchair*. A discrepância se mostrou nos grupos (s-SiC-(4,0)₂ e s-SiC-(8,0)₁) com o AM1 e entre os grupos (s-SiC-(4,0)₈ e s-SiC-(8,0)₄) com o AM1 e MNDO. Nestes casos prevaleceu o modelo (largo e baixo).

Entre grupos de três isômeros a estabilidade encontrou um meio termo entre modelos (altos e finos) e (baixos e largos) para todos os métodos, como nos grupos (s-SiC-(4,0)₉, s-SiC-(6,0)₆ e s-SiC-(12,0)₃), (s-SiC-(6,0)₈, s-SiC-(8,0)₆ e s-SiC-(12,0)₄) e (s-SiC-(6,0)₁₀, s-SiC-(10,0)₆ e s-SiC-(12,0)₅), contudo no grupo (s-SiC-(4,0)₃, s-SiC-(6,0)₂ e s-SiC-(12,0)₁) a estabilidade prevaleceu para modelos mais finos e longos.

No grupo de 4 isômeros, com total de 48 átomos, apenas o método B3LYP/3-21G apresentou resultados diferentes dos outros métodos. Enquanto para o restante a estabilidade foi do modelo s-SiC-(6,0)₄, com o B3LYP/3-21G o modelo de mais baixa energia foi o s-SiC-(4,0)₆.

Tabela 5.16 – Energia total de *singlewalls zigzag* de SiC isômeros com métodos semi-empíricos e *ab initio*

Nanotubo	Esteq.	Energia total – (eV)					
		Semi-empírico		<i>Ab initio</i>			
		AM1	MNDO	HF/3-21G	HF/6-31G	B3LYP/3-21G	B3LYP/6-31G
s-SiC-(4,0) ₂	Si ₈ C ₈	-1667,80	-1689,99	-70728,68	-71094,76	-70910,70	-71278,06
s-SiC-(8,0) ₁	Si ₈ C ₈	-1669,23	-1682,44	-70725,28	-71089,18	-70905,49	-71274,04
s-SiC-(4,0) ₃	Si ₁₂ C ₁₂	-2512,55	-2550,72	-106107,75	-106650,98	-106375,45	-106925,75
s-SiC-(6,0) ₂	Si ₁₂ C ₁₂	-2508,18	-2538,95	-106098,10	-106642,28	-106369,30	-106920,66
s-SiC-(12,0) ₁	Si ₁₂ C ₁₂	-2504,12	-2523,08	-106087,54	-106633,36	-106358,25	-
s-SiC-(4,0) ₄	Si ₁₆ C ₁₆	-3357,20	-3409,60	-141485,30	-142209,19	-141840,42	-142573,76
s-SiC-(8,0) ₂	Si ₁₆ C ₁₆	-3347,04	-3388,52	-141466,60	-142192,31	-141828,26	-142563,34
s-SiC-(4,0) ₅	Si ₂₀ C ₂₀	-4202,05	-4269,41	-176864,18	-177768,79	-177306,41	-178222,85
s-SiC-(10,0) ₂	Si ₂₀ C ₂₀	-4185,37	-4236,88	-176834,85	-177741,92	-177287,38	-
s-SiC-(4,0) ₆	Si ₂₄ C ₂₄	-5046,20	-5127,23	-212242,88	-213328,11	-212772,56	-213871,99
s-SiC-(6,0) ₄	Si ₂₄ C ₂₄	-5054,08	-5130,40	-212244,28	-213330,62	-212772,04	-213872,63
s-SiC-(8,0) ₃	Si ₂₄ C ₂₄	-5053,73	-5125,13	-212241,31	-213328,37	-212770,27	-213871,60
s-SiC-(12,0) ₂	Si ₂₄ C ₂₄	-5031,34	-5092,99	-212207,08	-213295,20	-212748,60	-
s-SiC-(6,0) ₅	Si ₃₀ C ₃₀	-6320,46	-6419,17	-265315,98	-266673,30	-265974,54	-267349,62
s-SiC-(10,0) ₃	Si ₃₀ C ₃₀	-6310,20	-6401,15	-265293,55	-266651,90	-265953,17	-
s-SiC-(4,0) ₈	Si ₃₂ C ₃₂	-6734,01	-6843,05	-283000,46	-284446,95	-283706,18	-285171,62
s-SiC-(8,0) ₄	Si ₃₂ C ₃₂	-6741,05	-6844,12	-282998,49	-284446,73	-283699,51	-285166,74
s-SiC-(4,0) ₉	Si ₃₆ C ₃₆	-7578,81	-7703,73	-318378,23	-320005,47	-319170,62	-320819,18
s-SiC-(6,0) ₆	Si ₃₆ C ₃₆	-7592,32	-7714,04	-318387,17	-320015,67	-319175,73	-320825,57
s-SiC-(12,0) ₃	Si ₃₆ C ₃₆	-7573,79	-7682,69	-318355,89	-319985,73	-319146,28	-
s-SiC-(4,0) ₁₀	Si ₄₀ C ₄₀	-8424,79	-8563,04	-353754,91	-355562,91	-354634,65	-356466,32
s-SiC-(8,0) ₅	Si ₄₀ C ₄₀	-8439,75	-8569,62	-353760,27	-355570,08	-354634,57	-356468,20
s-SiC-(10,0) ₄	Si ₄₀ C ₄₀	-8431,21	-8557,83	-353751,10	-355561,24	-354625,88	-
s-SiC-(6,0) ₈	Si ₄₈ C ₄₈	-10134,55	-10298,33	-424529,79	-426700,48	-425577,90	-427777,07
s-SiC-(8,0) ₆	Si ₄₈ C ₄₈	-10137,65	-10296,67	-424525,94	-426697,41	-425573,76	-427773,71
s-SiC-(12,0) ₄	Si ₄₈ C ₄₈	-10118,07	-10271,75	-424502,97	-426675,10	-425553,69	-
s-SiC-(6,0) ₁₀	Si ₆₀ C ₆₀	-12676,62	-12882,35	-530673,72	-533386,56	-531983,45	-356466,32
s-SiC-(10,0) ₆	Si ₆₀ C ₆₀	-12677,61	-12874,82	-530663,34	-533377,44	-531972,47	-
s-SiC-(12,0) ₅	Si ₆₀ C ₆₀	-12665,37	-12861,46	-530653,39	-533367,71	-531964,28	-
s-SiC-(8,0) ₉	Si ₇₂ C ₇₂	-15224,50	-13749,93	-636814,45	-640070,37	-638382,78	-
s-SiC-(12,0) ₆	Si ₇₂ C ₇₂	-15212,91	-15453,21	-636801,02	-640057,63	-638370,47	-
s-SiC-(8,0) ₁₀	Si ₈₀ C ₈₀	-16922,88	-17197,30	-707583,67	-711201,22	-709325,64	-
s-SiC-(10,0) ₈	Si ₈₀ C ₈₀	-16919,16	-17190,11	-707576,53	-711194,41	-709320,26	-

5.3.3 – Análise de estabilidade entre *singlewalls armchair* e *zigzag* de SiC

Entre as famílias de nanotubos *singlewall armchair* e *singlewall zigzag* podemos encontrar isômeros. Sendo assim, para uma família de dez modelos *armchair* existem dez isômeros *zigzag*. Para identificar qual destas duas conformações é a mais estável, analisou-se as diferenças entre as energias dos tipos. Os cálculos foram realizados nível a nível para cada par de isômero.

As famílias de modelos com oito átomos por níveis foi utilizada como exemplo, com os valores das diferenças entre as energias dos isômeros dispostos na Tabela 5.17 para análises e serão a base de discussão para o restante das famílias e métodos utilizados. Na Tabela 5.17 $\Delta E[(s-SiC-(n,n))-(s-SiC-(n,0))]$ representa a variação de energia entre *armchair* “s-SiC-(n,n)” e *zigzag* “s-SiC-(n,0)” isômeros.

Tabela 5.17 – Variação de energia entre *singlewalls armchair* e *singlewalls zigzag* de SiC com 8 átomos por níveis isômeros pelo método semi-empírico AM1

Nanotubos	Esteq.	Átomos/ níveis	Nº níveis	Total de átomos	Energia total (eV)	$\Delta E[(s-SiC-(n,n))-(s-SiC-(n,0))]$
s-SiC-(2,2) ₁	S ₄ C ₄	8	1	8	-830,48	0,78
s-SiC-(4,0) ₁	S ₄ C ₄	8	1	8	-831,26	
s-SiC-(2,2) ₂	S ₈ C ₈	8	2	16	-1672,89	-5,09
s-SiC-(4,0) ₂	S ₈ C ₈	8	2	16	-1667,80	
s-SiC-(2,2) ₃	S ₁₂ C ₁₂	8	3	24	-2516,73	-4,18
s-SiC-(4,0) ₃	S ₁₂ C ₁₂	8	3	24	-2512,55	
s-SiC-(2,2) ₄	S ₁₆ C ₁₆	8	4	32	-3359,92	-2,72
s-SiC-(4,0) ₄	S ₁₆ C ₁₆	8	4	32	-3357,20	
s-SiC-(2,2) ₅	S ₂₀ C ₂₀	8	5	40	-4203,16	-1,11
s-SiC-(4,0) ₅	S ₂₄ C ₂₄	8	5	40	-4202,05	
s-SiC-(2,2) ₆	S ₂₄ C ₂₄	8	6	48	-5046,27	-0,01
s-SiC-(4,0) ₆	S ₂₄ C ₂₄	8	6	48	-5046,20	
s-SiC-(2,2) ₇	S ₂₈ C ₂₈	8	7	56	-5889,56	1,47
s-SiC-(4,0) ₇	S ₂₈ C ₂₈	8	7	56	-5891,03	
s-SiC-(2,2) ₈	S ₃₂ C ₃₂	8	8	64	-6732,83	1,18
s-SiC-(4,0) ₈	S ₃₂ C ₃₂	8	8	64	-6734,01	
s-SiC-(2,2) ₉	S ₃₆ C ₃₆	8	9	72	-7576,08	2,73
s-SiC-(4,0) ₉	S ₃₆ C ₃₆	8	9	72	-7578,81	
s-SiC-(2,2) ₁₀	S ₄₀ C ₄₀	8	10	80	-8419,35	5,44
s-SiC-(4,0) ₁₀	S ₄₀ C ₄₀	8	10	80	-8424,79	

Os resultados da Tabela 5.17 mostram que os nanotubos *zigzag* se mostraram mais estáveis que os *armchair* no primeiro nível, uma vez que o resultado foi positivo (0,78). Embora os valores parciais das energias totais seja negativo, a diferença entre um valor menos negativo, como no caso do *armchair*, e um mais negativo como no *zigzag*, gera um valor positivo devido ao sinal negativo entre os dois valores.

Com o acréscimo de níveis do segundo até o sexto nível, os *armchair* se mostraram mais estáveis, porém acima deste nível os *zigzag* se mostraram mais estáveis novamente.

A explicação para o modelo com um nível, na conformação *zigzag*, ser o mais estável está no seu diâmetro maior em relação ao isômero *armchair* fazendo com que haja uma diminuição na tensão entre os átomos. Acima deste nível a presença de valências livres nas extremidades dos *zigzag* influenciou no ganho de energia do sistema.

Na Tabela 5.18 podemos identificar as famílias de *singlewalls armchair* e *zigzag* onde, em cada nível, temos um isômero e a diferença entre as energias. Com os resultados plotou-se o gráfico da Figura 5.15 a seguir. Os cálculos foram realizados pelo método semi-empírico AM1.

Tabela 5.18 – Variação de energia entre *singlewalls armchair* e *singlewalls zigzag* de SiC pelo método semi-empírico AM1

Nº de níveis	$\Delta E[(s-SiC-(n,n))-(s-SiC-(n,0))]$				
	s-SiC-(2,2) s-SiC-(4,0)	s-SiC-(3,3) s-SiC-(6,0)	s-SiC-(4,4) s-SiC-(8,0)	s-SiC-(5,5) s-SiC-(10,0)	s-SiC-(6,6) s-SiC-(12,0)
1	0,78	0,79	1,34	1,63	0,50
2	-5,09	-10,93	-15,88	-20,56	-17,24
3	-4,18	-3,88	-5,10	-16,81	-20,85
4	-2,72	-5,61	-13,83	-17,35	-23,31
5	-1,11	-9,40	-10,93	-9,12	-22,53
6	-0,01	-7,70	-9,10	-12,87	-21,43
7	1,47	-4,87	-5,72	-12,49	-22,08
8	1,18	-5,89	-5,94	-14,28	-20,92
9	2,73	-4,24	-10,36	-10,87	-21,17
10	5,44	-4,28	-7,93	-5,38	-20,75

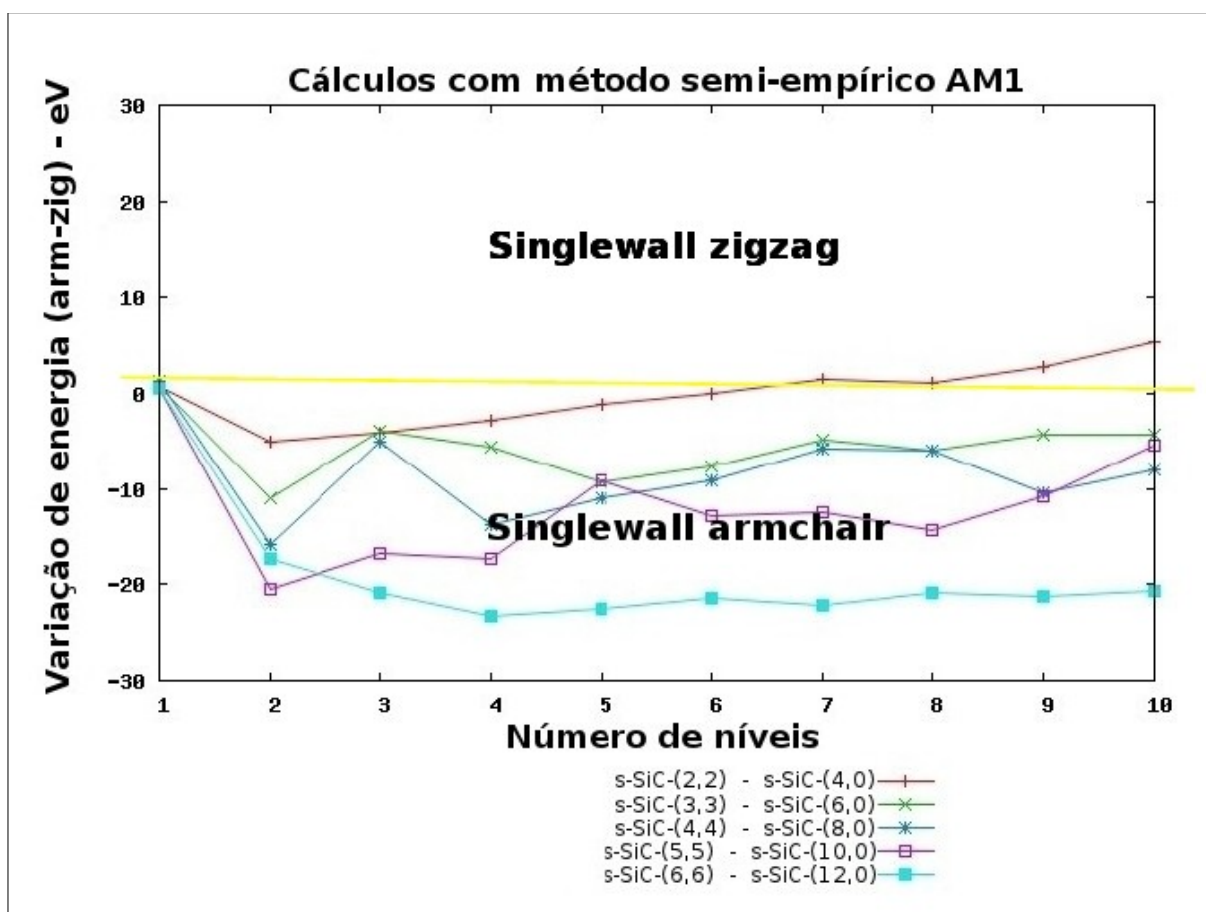


Figura 5.15 – Gráfico da variação de energia pelo número de níveis entre *singlewalls armchair* e *singlewalls zigzag* de SiC pelo método semi-empírico AM1

De acordo com a Tabela 5.18 entre os isômeros com apenas um nível os modelos *zigzag* se mostraram mais estáveis com resultados acima de zero para todas as famílias de nanotubos, como podemos visualizar no início do gráfico da Figura 5.15. Conforme comentado no item anterior, a maior estabilidade dos *zigzag* com um nível está no maior diâmetro em relação aos isômeros *armchair*.

Acima do segundo nível os *armchair* se mostraram mais estáveis para todas as famílias de isômeros, com exceção da família dos isômeros mais estreitos com oito átomos por níveis que, acima do sexto nível, inverteu a ordem de estabilidade para os isômeros *zigzag*.

O gráfico da Figura 5.15 foi horizontalmente dividido em duas partes iguais por uma linha amarela, separando a região de estabilidade dos *armchair* dos *zigzag*. Na parte inferior temos a região dos *singlewalls armchair* e na superior a dos *singlewalls zigzag*. Podemos constatar que a maior parte dos isômeros se encontram na região dos *armchair* mostrando maior tendência para este tipo de conformação.

Estes resultados coincidem com os de (MENON *et al*, 2004) que também encontraram resultados similares na otimização de nanotubos *singlewalls armchair* e *zigzag* de SiC onde confirmam a maior estabilidade dos *armchair* sobre os *zigzag*.

Os resultados se mostraram similares para todos os métodos utilizados. Na Tabela 5.19 foi coletada a média de três diferenças de energia: a primeira no início, a segunda no meio e a terceira no final de cada uma das cinco curvas que representam as famílias de *singlewalls* da Figura 5.15.

Podemos verificar que os valores negativos são maioria na Tabela 5.19 comprovando maior estabilidade dos *armchair* sobre os *zigzag*. A maior estabilidade do *zigzag* sobre os *armchair* foi verificada apenas nos isômeros com um nível.

Tabela 5.19 – Variação de energia entre *singlewall armchair* e *zigzag* de SiC isômeros com métodos semi-empíricos e *ab initio*

Nanotubos	$\Delta E[(s-SiC-(n,n))-(s-SiC-(n,0))]$						$M = \Delta E \frac{[(s-SiC-(n,n))-(s-SiC-(n,0))]}{d}$					
	AM1	MNDO	HF/ 3-21G	HF/ 6-31G	B3LYP/ 3-21G	B3LYP/ 6-31G	AM1	MNDO	HF/ 3-21G	HF/ 6-31G	B3LYP/ 3-21G	B3LYP/ 6-31G
(2,2) ₁ -(4,0) ₁	0,78	0,60	3,25	3,46	-0,46	-0,41						
(2,2) ₅ -(4,0) ₅	-1,11	0,75	0,05	0,56	0,84	1,27	0,15	0,82	1,75	2,62	2,34	2,78
(2,2) ₁₀ -(4,0) ₁₀	5,44	6,45	5,60	6,64	5,70	6,63						
(3,3) ₁ -(6,0) ₁	0,79	0,50	-6,62	4,85	-3,39	-3,17						
(3,3) ₅ -(6,0) ₅	-9,40	-9,13	-1,90	-1,76	-0,96	-1,00	-5,66	-5,53	-1,72	-0,29	-0,76	-0,60
(3,3) ₁₀ -(6,0) ₁₀	-4,28	-5,30	4,61	4,80	4,07	4,05						
(4,4) ₁ -(8,0) ₁	1,34	1,13	-10,17	6,55	-5,64	-5,30						
(4,4) ₅ -(8,0) ₅	-10,93	-12,35	-9,65	-9,73	-10,13	-10,24	-8,34	-9,61	-6,40	-4,90	-5,35	-5,88
(4,4) ₁₀ -(8,0) ₁₀	-7,93	-9,11	-1,22	-1,33	-2,09	-						
(5,5) ₁ -(10,0) ₁	0,63	0,16	-14,49	6,71	-8,25	-						
(5,5) ₅ -(10,0) ₅	-9,12	-11,64	-5,48	-5,13	-2,76	-	-11,91	-14,21	-10,76	-8,57	-	-
(5,5) ₁₀ -(10,0) ₁₀	-5,38	-9,65	-5,08	-4,71	-11,45	-						
(6,6) ₁ -(12,0) ₁	0,50	-0,02	-18,39	7,71	-10,70	-						
(6,6) ₅ -(12,0) ₅	-22,53	-20,96	-14,34	-14,61	-12,12	-	-18,98	-19,78	-15,20	-12,80	-10,72	-
(6,6) ₁₀ -(12,0) ₁₀	-20,75	-21,64	-11,93	-12,42	-	-						

Para comprovar estes dados, na Figura 5.16 gráficos referentes as diferenças de energia entre isômeros *armchair* e *zigzag* com métodos semi-empíricos e *ab initio* estão dispostos, lado a lado, para análises.

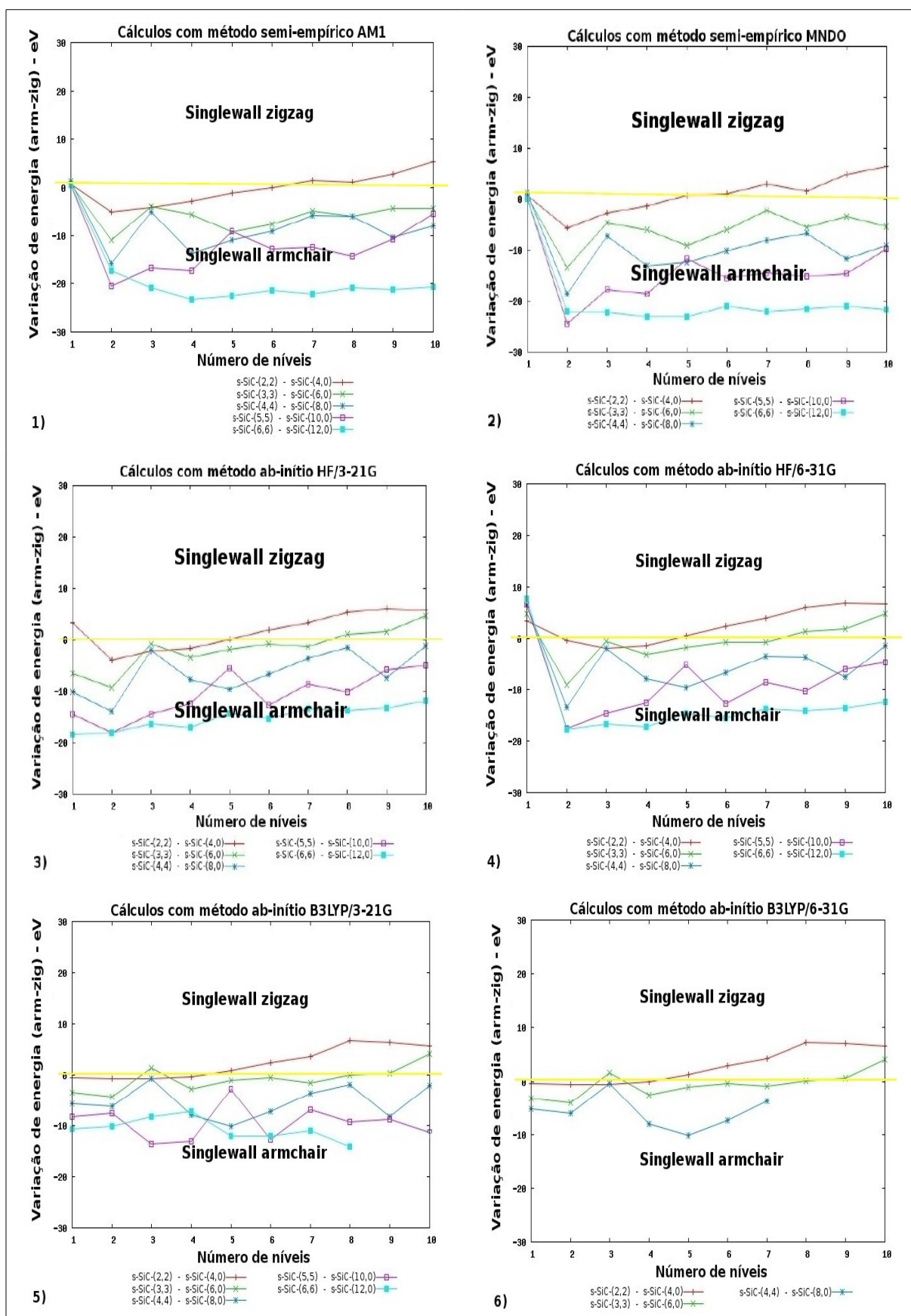


Figura 5.16 – Gráficos da variação de energia pela altura entre *singlewalls armchair* e *singlewalls zigzag* com métodos semi-empíricos e *ab initio*

5.4 – Análise de orbitais de fronteira de nanotubos *singlewalls* de SiC

As reações químicas acontecem basicamente por uma série de formações e quebras de ligações entre átomos e moléculas onde a reatividade é fator fundamental para o entendimento deste processo. A teoria dos orbitais de fronteira é uma ferramenta muito útil para auxiliar no entendimento, sendo frequentemente utilizada por químicos e físicos em diversas áreas dos conhecimento.

A estrutura eletrônica de uma molécula pode ser estudada pelo método CLOA (Combinação Linear de Orbitais Atômicos) onde os orbitais eletrônicos são descritos como combinações lineares de orbitais atômicos de cada átomo em uma molécula. A sobreposição de dois orbitais atômicos 1s por exemplo, resulta na formação de dois orbitais Moleculares, um ligante (σ) e outro anti-ligante (σ^*) e, conseqüentemente, em níveis de energia (FUKUI et al, 1952).

A sobreposição entre os orbitais de uma molécula e seus vizinhos adjacentes forma as chamadas bandas de energia que, constituídas pelos níveis de menor energia ou ocupados, são conhecidos como banda de valência e quando constituídas pelos níveis de maior energia ou desocupados são denominados banda de condução.

A contribuição de um orbital molecular ocupado da banda de valência e um desocupado da banda de condução promove a delocalização eletrônica e depende da energia dos orbitais. Os orbitais moleculares ocupados e desocupados são conhecidos como HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) onde as iniciais de HOMO significam: orbital molecular ocupado de mais alta energia e as de LUMO: orbital molecular desocupado de mais baixa energia (FUKUI et al, 1954).

Estes orbitais são conhecidos como orbitais de fronteiras onde a diferença, em módulo, entre o HOMO e o LUMO pode ser extrapolada como a barreira existente entre a banda de valência e a banda de condução. Como a energia mais alta é concentrada nos orbitais HOMO torna-se mais fácil a retirada de elétrons nesta região, o que garante características nucleofílicas nesta local. Por sua vez, nos orbitais LUMO, a energia é relativamente mais baixa, dificultando assim a retirada de elétrons e indicando características eletrofílicas nesta região (ROOTHAAN, 1951).

Análise do |HOMO-LUMO| pode auxiliar no entendimento de propriedades ópticas (WU, 2007; GUO, 2007), ou elétricas podendo classificar os materiais como sendo condutores, semicondutores ou isolantes. Um material que não conduz carga é conhecido como isolante, enquanto um que tenha excelente condutividade é chamado condutor. O semicondutor é o material cuja capacidade de condução de carga seja intermediária entre um isolante e um condutor.

Um material pode ser classificado como isolante, condutor ou semicondutor através dos intervalos entre as bandas de valência e de condução conhecidos como *gap*. No material isolante a energia fornecida ao elétron da camada de valência para transferência até a banda de condução é muito inferior ao *gap*. O semicondutor também apresenta uma baixa energia, entretanto o *gap* de energia é bastante inferior ao do isolante. No condutor as bandas de valência e de condução estão praticamente superpostas, permitindo a existência de elétrons livres, que são os responsáveis pela alta condutividade elétrica destes materiais.

Quando a diferença é superior a 4,00 eV o material é considerado isolante, menor que 4,00 eV como semicondutor e quando não há distinção clara do valor, ou seja, quando ocorre a superposição das duas bandas de energia o material é denominado condutor. Para semicondutores como o carbeto de silício o *gap* de energia está em torno de 0,70 e 6,20 eV.

5.4.1 – Análise de |HOMO – LUMO| de nanotubos *singlewalls armchair* de SiC

A Figura 5.17 ilustra em (a) um gráfico dos valores do |HOMO-LUMO| em relação ao número de níveis e em (b) a superfície com as curvas de níveis dos valores de |HOMO -LUMO| pelo número de níveis e número de átomos por níveis pelo método semi-empírico AM1 onde as cinco curvas representam as famílias de *singlewalls armchair* de SiC.

Na Tabela 5.20 a seguir os valores das diferenças de |HOMO-LUMO| e as médias entre os dez níveis para cada família de nanotubo estão relacionados para análises. Os valores foram coletados nível por nível para cada modelo.

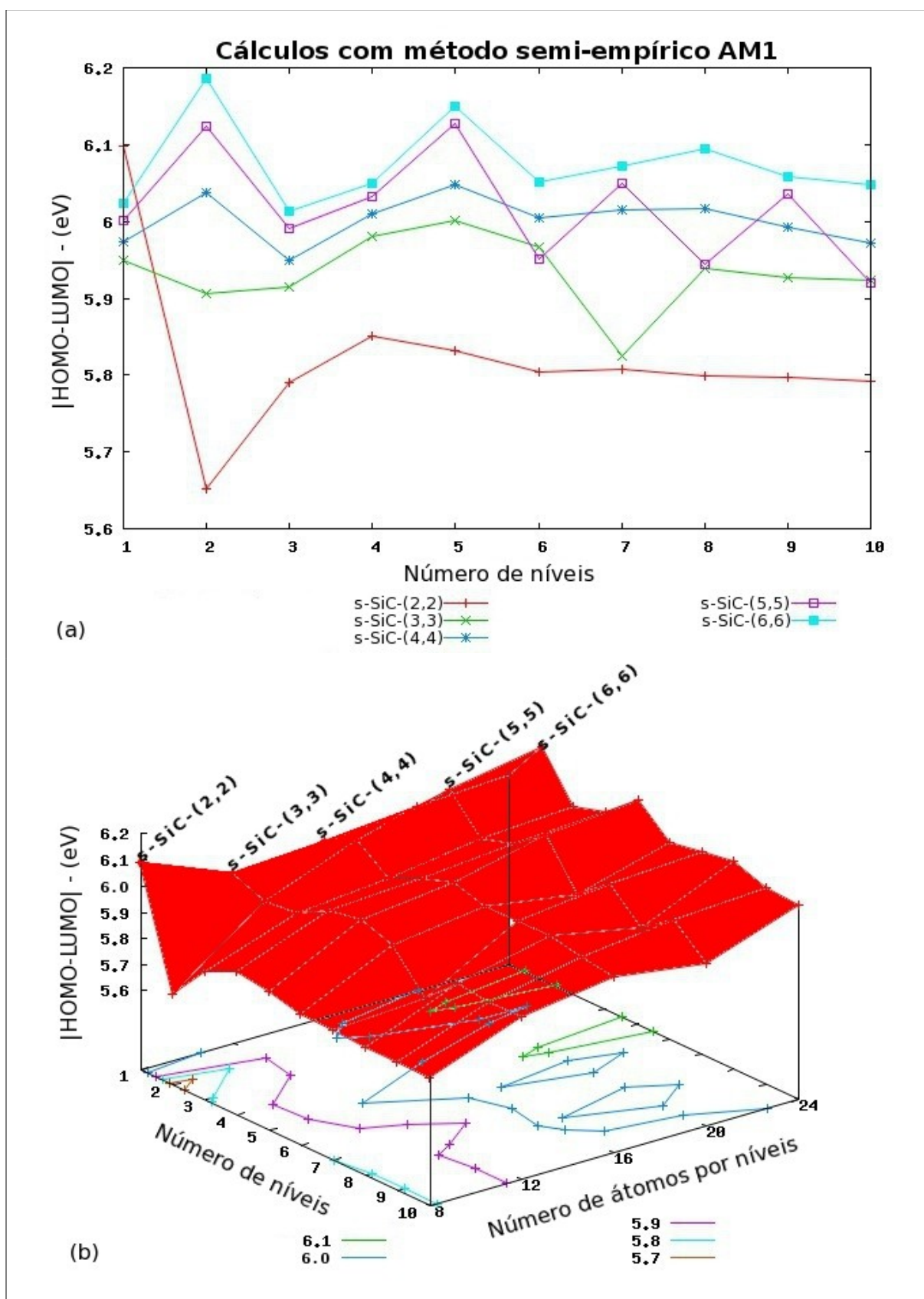


Figura 5.17 – (a) $|HOMO-LUMO|$ pela altura e (b) superfície de $|HOMO-LUMO|$ pela altura e diâmetro para *singlewalls armchair* de SiC com o método AM1

Tabela 5.20 – |HOMO-LUMO| e médias para *singlewalls armchair* de SiC com método semi-empírico AM1

Altura	s-SiC-(2,2)	s-SiC-(3,3)	s-SiC-(4,4)	s-SiC-(5,5)	s-SiC-(6,6)
1	6,09	5,95	5,97	6,00	6,02
2	5,65	5,90	6,03	6,12	6,18
3	5,79	5,91	5,94	5,99	6,01
4	5,85	5,98	6,00	6,03	6,05
5	5,83	6,00	6,04	6,12	6,15
6	5,80	5,96	6,01	5,95	6,05
7	5,80	5,82	6,01	6,05	6,07
8	5,79	5,93	6,01	5,94	6,09
9	5,79	5,92	5,99	6,03	6,05
10	5,79	5,92	5,97	5,92	6,04
MÉDIAS DE HOMO – LUMO ENTRE AS DEZ ALTURAS – (eV)					
	5,81	5,92	5,99	6,01	6,07

Para analisar a diferença de |HOMO-LUMO| calculou-se a média dos valores entre os dez níveis em cada estrutura e as comparou com os valores parciais no início, meio e final de cada curva. Os resultados destas comparações mostraram que houve oscilações tanto positivas quanto negativas ao longo do crescimento vertical para todos os modelos analisados. A média de |HOMO-LUMO| dos modelos da família s-SiC-(3,3) por exemplo, foi de 5,92 eV, uma característica de materiais isolantes. Os valores no início, meio e final foram de (5,95), (6,00) e (5,92) eV.

Analisando-se valores médios com o aumento do diâmetro observa-se que os nanotubos mais largos apresentam os maiores valores médios de |HOMO-LUMO| e maior proximidade com a média ao longo do crescimento da altura. A família dos mais largos (s-SiC-(6,6)) por exemplo, com média 6,07 eV, apresentou valor máximo de 6,18 eV e mínimo de 6,01 eV, enquanto a dos mais estreitos (s-SiC-(2,2)) apresentou média de 5,81 eV com valor máximo de 6,09 eV e mínimo de 5,65 eV.

Conforme os valores de |HOMO-LUMO| foram analisados com o método AM1, também realizou-se com o MNDO. Como comparativo, na Figura 5.18 tem-se os gráficos destes dois métodos e na Tabela 5.21 os valores no início, meio e final de cada curva com as médias.

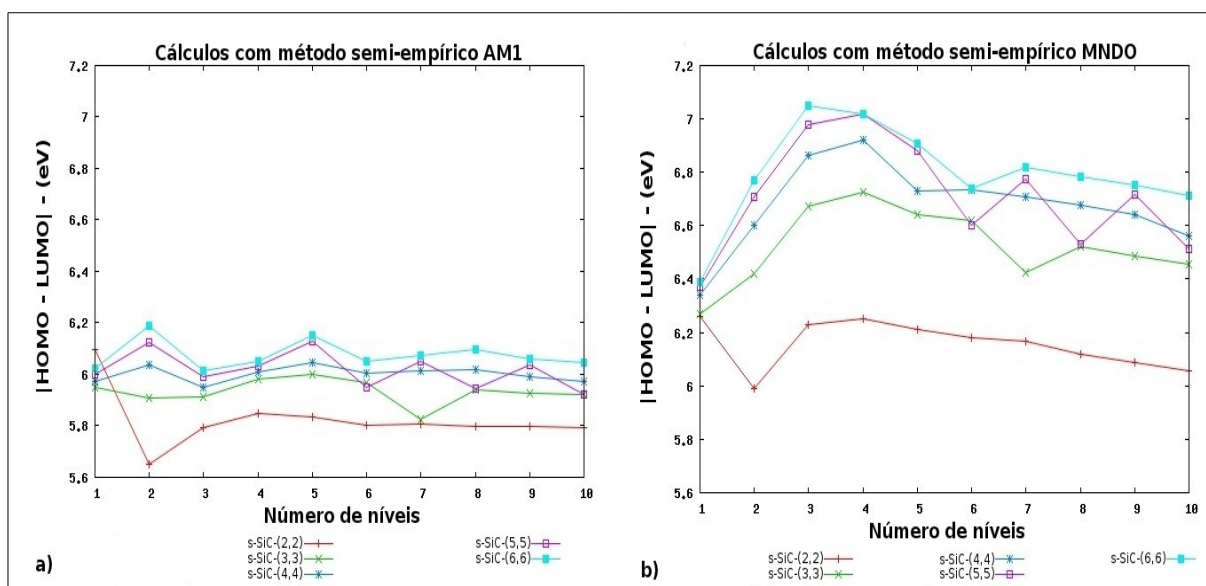


Figura 5.18 – $|\text{HOMO-LUMO}|$ para *singlewalls armchair* de SiC pelos métodos semi-empíricos AM1 (a) e MNDO (b)

Tabela 5.21 – Valores de $|\text{HOMO-LUMO}|$ e médias para *singlewall armchair* de SiC com métodos semi-empíricos AM1 e MNDO

Nanotubos	$ \text{HOMO-LUMO} $ - eV		Média da variação entre as dez alturas - (eV)	
	AM1	MNDO	AM1	MNDO
s-SiC-(2,2) ₁	6,09	6,26	5,81	6,15
s-SiC-(2,2) ₅	5,83	6,21		
s-SiC-(2,2) ₁₀	5,79	6,06		
s-SiC-(3,3) ₁	5,95	6,27	5,92	6,52
s-SiC-(3,3) ₅	6,00	6,64		
s-SiC-(3,3) ₁₀	5,92	6,45		
s-SiC-(4,4) ₁	5,97	6,33	5,99	6,67
s-SiC-(4,4) ₅	6,04	6,73		
s-SiC-(4,4) ₁₀	5,97	6,56		
s-SiC-(5,5) ₁	6,00	6,37	6,01	6,71
s-SiC-(5,5) ₅	6,12	6,88		
s-SiC-(5,5) ₁₀	5,92	6,51		
s-SiC-(6,6) ₁	6,02	6,38	6,07	6,79
s-SiC-(6,6) ₅	6,15	6,91		
s-SiC-(6,6) ₁₀	6,04	6,71		

Conforme as análises das variações de energia, as estabilidades dos nanotubos aumentam com as alturas e diâmetros, desta forma nas análises de $|HOMO-LUMO|$ os modelos mais altos e largos apresentaram, com o AM1, valores próximos de 6,00 eV ao longo da altura, uma característica de materiais isolantes.

Os resultados com o MNDO se mostraram similares ao AM1, uma vez que, ao comparar a média com os valores parciais ao longo da altura, observa-se oscilações positivas e negativas para todos os modelos analisados. A média dos valores para os nanotubos da família s-SiC-(3,3) por exemplo, foi de 6,52 eV e os valores no início, meio e final de (6,27), (6,64) e (6,45) eV, respectivamente.

Analisando-se valores médios com o aumento do diâmetro observa-se que os nanotubos mais largos também apresentaram maiores valores médios de $|HOMO-LUMO|$ em relação aos mais finos e maior proximidade com a média ao longo do crescimento vertical (altura). A família s-SiC-(6,6) por exemplo, com média 6,79 eV, apresentou valor parcial máximo, no início, de 6,38 eV e mínimo, no final, de 6,71 eV, enquanto os mais estreitos, s-SiC-(2,2), mostraram média de 6,15 eV e valor de 6,26 eV no início e 6,06 eV no final.

Conforme análises de variação de energia, a estabilidade dos nanotubos aumenta com a altura e diâmetro, desta forma os modelos mais altos e largos e mais estáveis apresentaram maior valor médio de $|HOMO-LUMO|$ com o método semi-empírico MNDO com valores próximos de 6,00 eV.

Os resultados com os métodos *ab initio* HF/3-21G, HF/6-31G, B3LYP/3-21G e B3LYP/6-31G também se mostraram similares aos semi-empíricos ao se comparar as médias entre os níveis com os valores parciais ao longo das alturas e do diâmetros. Como comparativos, na Figura 5.19 são mostrados dois gráficos com os métodos HF/3-21G e HF/6-31G onde os dados estão relacionados na Tabela 5.22 a seguir e na Figura 5.20 são mostrados dois gráficos com os métodos B3LYP/3-21G e B3LYP/6-31G onde os dados estão relacionados na Tabelas 5.23 a seguir.

Com o método HF/3-21G os nanotubos mais largos, s-SiC-(6,6), obtiveram média de 7,66 eV, valor parcial máximo de 8,15 eV e mínimo de 7,53 eV, enquanto os mais estreitos, s-SiC-(2,2), média 6,64 eV, valor máximo de 6,60 eV e mínimo de 6,74 eV. Com o HF/6-31G os mais largos apresentaram média de 7,43 eV, valor parcial máximo de 7,50 eV e mínimo de 6,79 eV, enquanto os mais estreitos, (s-SiC-(2,2)) média de 6,58 eV, valor máximo de 6,67 eV e mínimo de 6,54 eV.

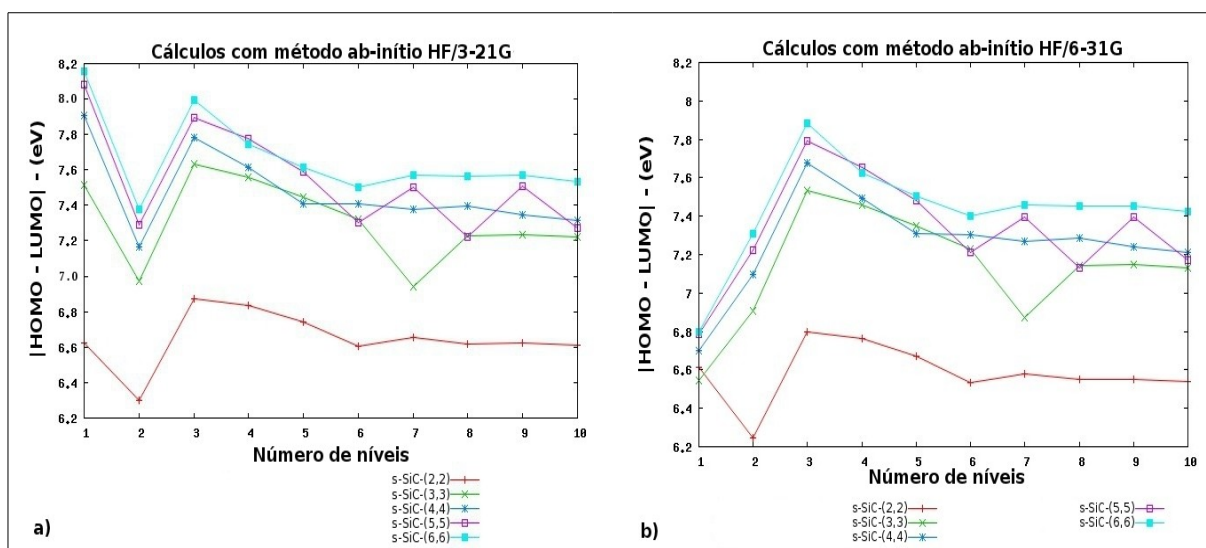


Figura 5.19 – $|HOMO-LUMO|$ para *singlewalls armchair* de SiC pelos métodos *ab initio* HF/3-21G (a) e HF/6-31G (b)

Tabela 5.22 – Valores de $|HOMO-LUMO|$ e médias para *singlewall armchair* de SiC com métodos *ab initio* HF/3-21G e HF/6-31G

Nanotubos	$ HOMO-LUMO $ - eV		Média da variação entre os dez níveis - (eV)	
	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/3-21G	HF/6-31G
s-SiC-(2,2) ₁	6,62	6,61		
s-SiC-(2,2) ₅	6,74	6,67	6,64	6,58
s-SiC-(2,2) ₁₀	6,60	6,54		
s-SiC-(3,3) ₁	7,51	6,54		
s-SiC-(3,3) ₅	7,44	7,35	7,30	7,13
s-SiC-(3,3) ₁₀	7,22	7,13		
s-SiC-(4,4) ₁	7,90	6,70		
s-SiC-(4,4) ₅	7,41	7,31	7,47	7,25
s-SiC-(4,4) ₁₀	7,32	7,21		
s-SiC-(5,5) ₁	8,15	6,78		
s-SiC-(5,5) ₅	7,61	7,48	7,54	7,32
s-SiC-(5,5) ₁₀	7,53	7,17		
s-SiC-(6,6) ₁	8,15	6,79		
s-SiC-(6,6) ₅	7,61	7,50	7,66	7,43
s-SiC-(6,6) ₁₀	7,53	7,42		

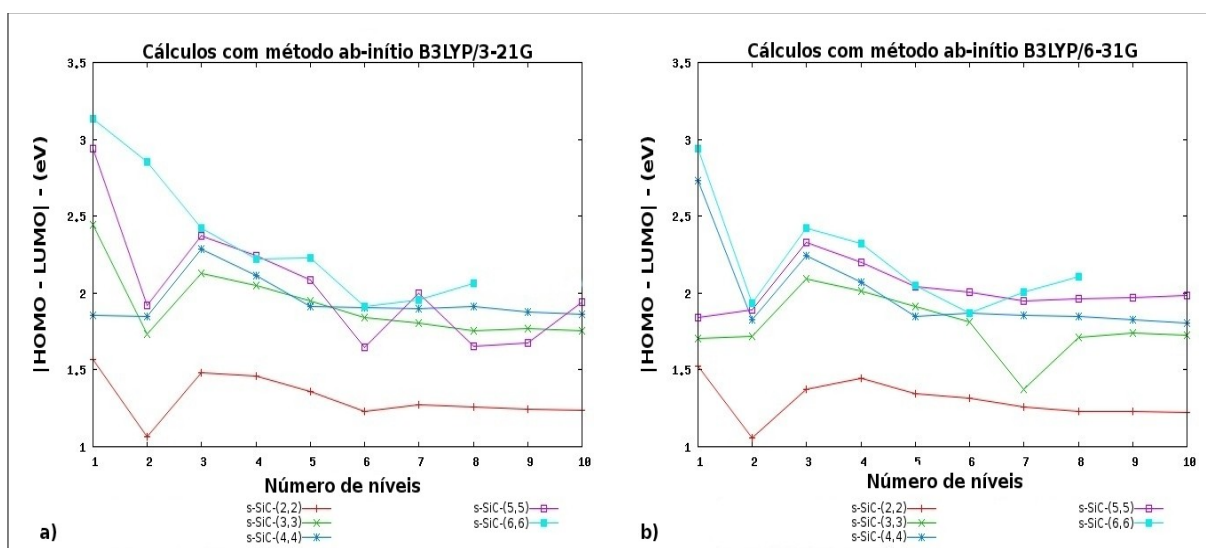


Figura 5.20 – $|HOMO-LUMO|$ para *singlewalls armchair* de SiC pelos métodos *ab initio* B3LYP/3-21G (a) e B3LYP/6-31G (b)

Tabela 5.23 – Valores de $|HOMO-LUMO|$ e médias para *singlewall armchair* de SiC com métodos *ab initio* B3LYP/3-21G e B3LYP/6-31G

Nanotubos	$ HOMO-LUMO $ - eV		Média variação entre os dez níveis - (eV)	
	B3LYP/3-21G	B3LYP/6-31G	B3LYP/3-21G	B3LYP/6-31G
s-SiC-(2,2) ₁	1,56	1,52	1,31	1,29
s-SiC-(2,2) ₅	1,36	1,34		
s-SiC-(2,2) ₁₀	1,24	1,22		
s-SiC-(3,3) ₁	2,44	1,70	1,91	1,77
s-SiC-(3,3) ₅	1,95	1,91		
s-SiC-(3,3) ₁₀	1,76	1,72		
s-SiC-(4,4) ₁	1,85	2,72	1,94	1,99
s-SiC-(4,4) ₅	1,91	1,84		
s-SiC-(4,4) ₁₀	1,86	1,80		
s-SiC-(5,5) ₁	2,93	1,83	2,10	2,01
s-SiC-(5,5) ₅	2,08	2,04		
s-SiC-(5,5) ₁₀	1,94	1,98		
s-SiC-(6,6) ₁	3,13	2,94	2,34	2,20
s-SiC-(6,6) ₅	2,22	2,05		
s-SiC-(6,6) ₁₀	-	-		

De acordo a Figura 5.20 os resultados sofrem variações positivas e negativas com o aumento de níveis e a média de valores de |HOMO-LUMO| entre estes níveis aumenta com o acréscimo de níveis, assim como observado para o restante dos métodos. Os modelos da família s-SiC-(2,2) apresentou os menores valores, (1,31) e (1,29) eV, para os métodos B3LYP/3-21G e B3LYP/6-31G, respectivamente. Os maiores valores foram de (1,94) e (1,99) eV para os modelos da família s-SiC-(6,6).

5.4.1.1 – Análise de |HOMO – LUMO| de nanotubos *singlewalls armchair* de SiC isômeros

Similar às análises de estabilidade entre isômeros realizadas nos itens 5.3.1.1 e 5.3.2.1 procurou-se também analisar a diferença de |HOMO-LUMO| entre os *singlewalls armchair* de SiC isômeros das famílias de nanotubos. Na Tabela 5.24 estão relacionados os valores de |HOMO-LUMO| entre isômeros de *singlewalls armchair* de SiC para todos os seis métodos utilizados.

Os resultados são similares aos encontrados nas análises entre os modelos de mesma família onde os dados mostram tendência de aumento de valores com o aumento dos diâmetros para a maioria dos isômeros e métodos. Os valores estão entre 6,00 e 7,00 eV para os métodos AM1, MNDO, HF/3-21G e HF/6-31G e entre 2,00 e 4,00 eV para os métodos B3LYP/3-21G e B3LYP/6-31G.

A família s-SiC-(2,2) apresentou os menores valores, 1,31 e 1,29 eV para os métodos B3LYP/3-21G e B3LYP/6-31G respectivamente. Os maiores valores foram de 1,94 e 1,99 eV para os modelos da família s-SiC-(6,6).

Houve divergência entre alguns grupos de isômeros como, por exemplo entre os modelos s-SiC-(2,2)₃, s-SiC-(3,3)₂, e s-SiC-(6,6)₁ para o método HF/6-31G, s-SiC-(3,3)₅ e s-SiC-(5,5)₃ para o método AM1. Enquanto para os outros métodos os menores valores, para o primeiro grupo, foram para os modelos s-SiC-(2,2)₃ e s-SiC-(3,3)₅ com o HF/6-31G, o s-SiC-(6,6)₁ se mostrou mais estável com o AM1, ambos com diferença de 0,01 eV.

Tabela 5.24 – Valores de |HOMO-LUMO| para *singlewall armchair* de SiC isômeros com métodos semi-empíricos *ab initio*

Nanotubos	HOMO – LUMO - eV						
	Nº át.	Semi-empírico		<i>Ab initio</i>			
		AM1	MNDO	HF/3-21G	HF/6-31G	B3LYP/3-21G	B3LYP/6-31G
s-SiC-(2,2) ₂	16	5,65	5,98	6,29	6,25	1,06	1,05
s-SiC-(4,4) ₁	16	5,97	6,33	7,90	6,70	1,85	2,72
s-SiC-(2,2) ₃	24	5,79	6,22	6,87	6,80	1,48	1,37
s-SiC-(3,3) ₂	24	5,90	6,42	6,97	6,91	1,73	1,72
s-SiC-(6,6) ₁	24	6,02	6,38	8,15	6,79	3,13	2,94
s-SiC-(2,2) ₄	32	5,85	6,25	6,83	6,76	1,46	1,44
s-SiC-(4,4) ₂	32	6,03	6,60	7,17	7,10	1,85	1,82
s-SiC-(2,2) ₅	40	5,83	6,21	6,74	6,67	1,36	1,34
s-SiC-(5,5) ₂	40	6,12	6,71	7,29	7,22	1,92	1,89
s-SiC-(2,2) ₆	48	5,80	6,18	6,60	6,54	1,23	1,31
s-SiC-(3,3) ₄	48	5,98	6,73	7,56	7,46	2,05	2,01
s-SiC-(4,4) ₃	48	5,94	6,86	7,78	7,67	2,37	2,24
s-SiC-(6,6) ₂	48	6,18	6,77	7,38	7,31	3,23	1,93
s-SiC-(3,3) ₅	60	6,00	6,64	7,44	7,35	1,95	1,91
s-SiC-(5,5) ₃	60	5,99	6,98	7,89	7,79	2,37	2,33
s-SiC-(2,2) ₈	64	5,79	6,12	6,61	6,55	1,26	1,23
s-SiC-(4,4) ₄	64	6,00	6,92	7,61	7,49	2,11	2,07
s-SiC-(2,2) ₉	72	5,79	6,09	6,62	6,55	1,25	1,23
s-SiC-(3,3) ₆	72	5,96	6,62	7,32	7,23	1,84	1,81
s-SiC-(6,6) ₃	72	6,01	7,05	7,99	7,89	3,31	2,43
s-SiC-(2,2) ₁₀	80	5,79	6,06	6,60	6,54	1,24	1,22
s-SiC-(4,4) ₅	80	6,04	6,73	7,41	7,31	1,91	1,84
s-SiC-(5,5) ₄	80	6,03	7,02	7,77	7,65	2,25	2,20
s-SiC-(3,3) ₈	96	5,93	6,52	7,23	7,14	1,77	1,71
s-SiC-(4,4) ₆	96	6,01	6,74	7,41	7,30	1,90	1,87
s-SiC-(6,6) ₄	96	6,05	7,02	7,75	7,63	2,91	1,87
s-SiC-(3,3) ₁₀	120	5,92	6,45	7,22	7,13	1,76	1,72
s-SiC-(5,5) ₆	120	5,95	6,60	7,30	7,21	1,65	2,01
s-SiC-(6,6) ₅	120	6,15	6,91	7,61	7,50	2,22	2,05
s-SiC-(4,4) ₉	144	5,99	6,64	7,35	7,24	1,84	1,83
s-SiC-(6,6) ₆	144	6,05	6,74	7,50	7,40	2,22	1,87
s-SiC-(4,4) ₁₀	160	5,97	6,56	7,32	7,21	1,86	1,80
s-SiC-(5,5) ₈	160	5,94	6,53	7,22	7,13	1,91	1,96

5.4.2 – Análise de $|HOMO - LUMO|$ de nanotubos *singlewalls zigzag* de SiC

Os valores de $|HOMO-LUMO|$ dos nanotubos de conformações *zigzag* foram analisados conforme os modelos *armchair* onde a Figura 5.21 ilustra em (a) os gráficos dos valores do $|HOMO-LUMO|$ em relação ao número de níveis e em (b) as superfície com as curvas de níveis com o método AM1.

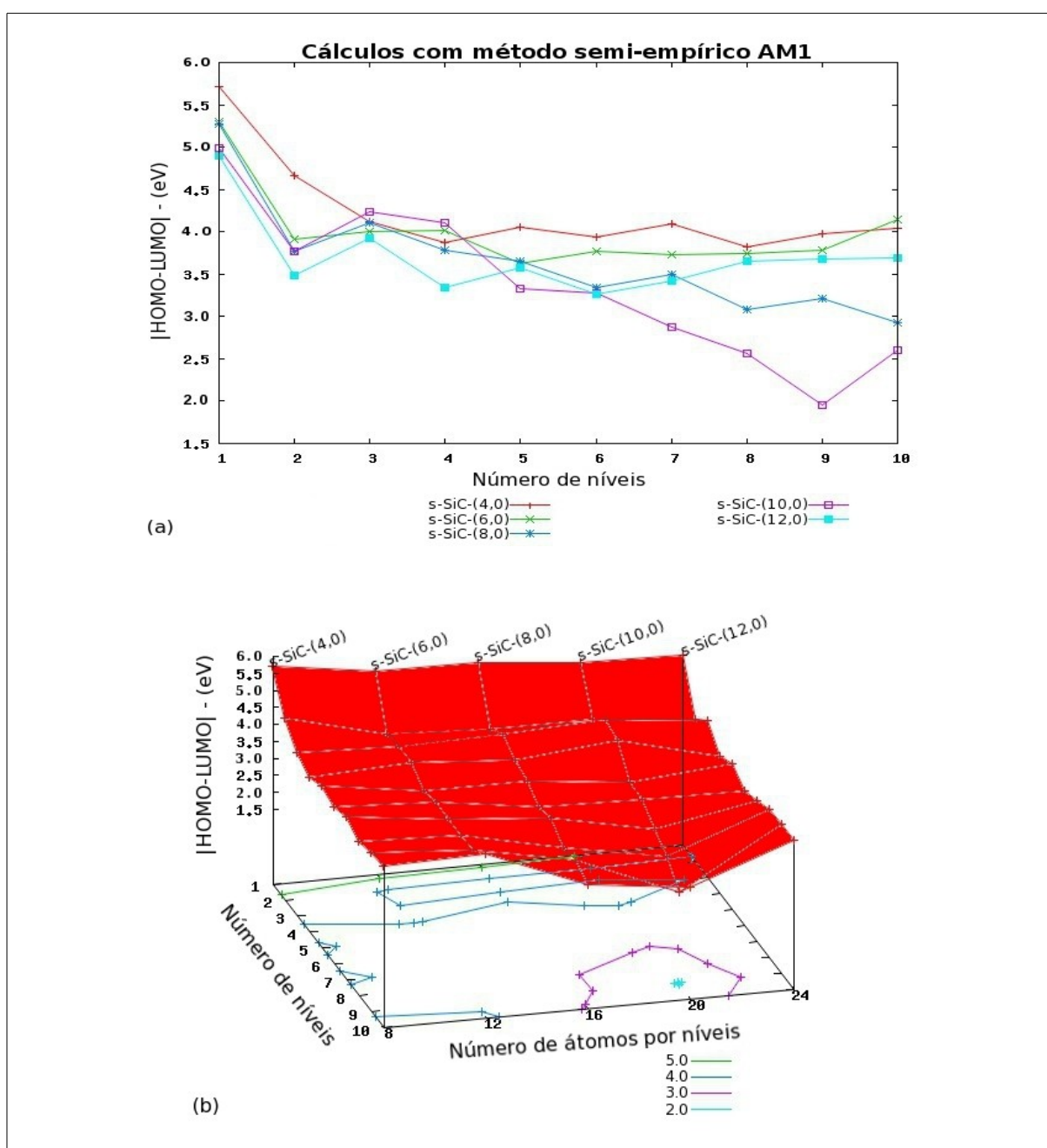


Figura 5.21 – (a) $|HOMO-LUMO|$ pela altura e (b) superfície de $|HOMO-LUMO|$ pela altura e diâmetro para *singlewalls zigzag* de SiC com o método AM1

Na Figura 5.22 estão dispostos lado a lado os dois gráficos com os métodos semi-empíricos AM1 e MNDO onde os valores dos três pontos das curvas que representam as famílias de *singlewalls zigzag* e os valores médios foram relacionados na Tabela 5.25.

Para analisar os valores de $|\text{HOMO-LUMO}|$ calculou-se a média dos valores entre os níveis de cada estrutura e a comparou com os valores parciais no início, meio e final de cada curva. Os resultados destas comparações mostraram que houveram oscilações tanto positivas quanto negativas ao longo do crescimento vertical para todos os modelos analisados.

Analisando-se os valores médios com o diâmetro observa-se que, diferentemente dos *armchair*, os modelos mais largos apresentam os menores valores médios de $|\text{HOMO-LUMO}|$. Os modelos da família s-SiC-(12,0) por exemplo, obtiveram os valores de (3,69) e (3,62) eV com os métodos AM1 e MNDO, respectivamente, enquanto os modelos s-SiC-(4,0) apresentaram média de 4,23 eV e 3,92 eV.

Conforme análises de variação de energia, a estabilidade dos nanotubos aumenta com o aumento no número de níveis e com o número de átomos por níveis, desta forma os modelos maiores e mais estáveis apresentaram os menores valores de $|\text{HOMO-LUMO}|$ enquanto os menores e menos estáveis apresentaram os maiores valores. A diminuição do $|\text{HOMO-LUMO}|$ com o crescimento na vertical e na horizontal dos tubos indica tendência de materiais semi-condutores.

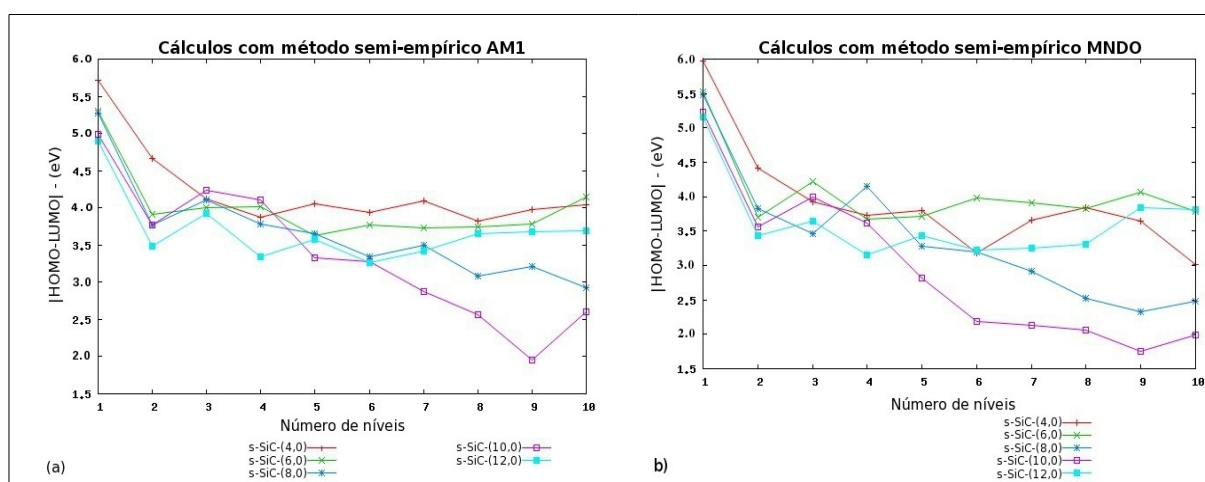


Figura 5.22 – $|\text{HOMO-LUMO}|$ para *singlewalls zigzag* de SiC pelos métodos AM1 (a) e MNDO (b)

Tabela 5.25 – Valores de |HOMO-LUMO| e médias para *singlewalls zigzag* de SiC com métodos semi-empíricos AM1 e MNDO

Nanotubo	Nº Nível	Átomos/nível	Nº total átomos	HOMO-LUMO - eV		Valor médio – eV	
				AM1	MNDO	AM1	MNDO
s-SiC-(4,0) ₁	1	8	8	5,80	5,97		
s-SiC-(4,0) ₅	5	8	40	4,06	3,80	4,23	3,92
s-SiC-(4,0) ₁₀	10	8	80	4,05	3,01		
s-SiC-(6,0) ₁	1	12	12	5,29	5,52		
s-SiC-(6,0) ₅	5	12	60	3,62	3,72	4,00	4,04
s-SiC-(6,0) ₁₀	10	12	120	4,14	3,78		
s-SiC-(8,0) ₁	1	16	16	5,27	5,47		
s-SiC-(8,0) ₅	5	16	80	3,66	3,28	3,66	3,36
s-SiC-(8,0) ₁₀	10	16	160	2,93	2,49		
s-SiC-(10,0) ₁	1	20	20	4,98	5,23		
s-SiC-(10,0) ₅	5	20	100	3,33	2,81	3,37	2,93
s-SiC-(10,0) ₁₀	10	20	200	2,60	2,00		
s-SiC-(12,0) ₁	1	24	24	4,90	5,15		
s-SiC-(12,0) ₅	5	24	120	3,58	3,44	3,69	3,62
s-SiC-(12,0) ₁₀	10	24	240	3,70	3,82		

Os resultados de |HOMO-LUMO| com os métodos HF/3-21G, HF/6-31G, B3LYP/3-21G e B3LYP/6-31G dos modelos *zigzag* se mostraram similares em alguns pontos com os métodos semi-empíricos e diferentes em outros pontos ao se comparar as médias entre os níveis com os valores parciais ao longo do crescimento vertical e horizontal.

Na Figura 5.23 são mostrados dois gráficos de |HOMO-LUMO| com os métodos HF/3-21G e HF/6-31G onde os dados estão relacionados na Tabela 5.26 a seguir e na Figura 5.24 são mostrados dois gráficos de |HOMO-LUMO| com os métodos B3LYP/3-21G e B3LYP/6-31G onde os dados estão relacionados na Tabela 5.27.

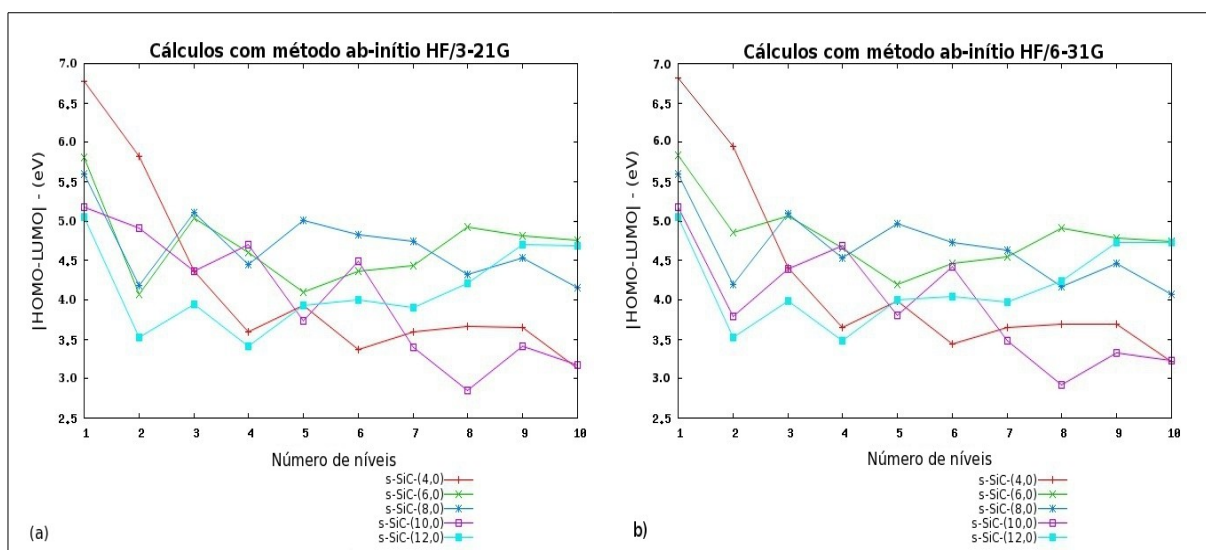


Figura 5.23 – $|HOMO-LUMO|$ para *singlewalls zigzag* de SiC pelos métodos ab initio HF/3-21G (a) e HF/6-31G (b)

Tabela 5.26 – Valores de $|HOMO-LUMO|$ e médias para *singlewall zigzag* de SiC com métodos HF/3-21G e HF/6-31G

Nanotubo	Nº Nível	Átomos / nível	Nº total átomos	$ HOMO-LUMO $ - eV		Valor médio – eV	
				HF/ 3-21G	HF/ 6-31G	HF/ 3-21G	HF/ 6-31G
s-0) ₁	1	8	8	6,77	6,81		
s-SiC-(4,0) ₅	5	8	40	3,98	3,98	4,19	4,25
s-SiC-(4,0) ₁₀	10	8	80	3,22	3,22		
s-SiC-(6,0) ₁	1	12	12	5,80	5,83		
s-SiC-(6,0) ₅	5	12	60	4,10	4,19	4,69	4,80
s-SiC-(6,0) ₁₀	10	12	120	4,76	4,74		
s-SiC-(8,0) ₁	1	16	16	5,59	5,60		
s-SiC-(8,0) ₅	5	16	80	5,00	4,96	4,69	4,64
s-SiC-(8,0) ₁₀	10	16	160	4,16	4,07		
s-SiC-(10,0) ₁	1	20	20	5,17	5,18		
s-SiC-(10,0) ₅	5	20	100	3,74	3,80	4,02	3,92
s-SiC-(10,0) ₁₀	10	20	200	3,18	3,23		
s-SiC-(12,0) ₁	1	24	24	5,04	5,04		
s-SiC-(12,0) ₅	5	24	120	3,93	4,00	4,13	4,18
s-SiC-(12,0) ₁₀	10	24	240	4,69	4,73		

Para os métodos HF/3-21G e HF/6-31G no primeiro nível os valores de $|\text{HOMO-LUMO}|$ aumentaram com o aumento do diâmetro para os dois métodos. Do segundo ao último nível houve divergências entre estes dois métodos *ab initio* e os métodos semi-empíricos AM1 e MNDO. Com o método HF/3-21G os nanotubos s-SiC-(10,0), obtiveram o menor valor médio de 4,02 eV e para o método HF/6-31G o valor de 4,02 eV, ambos na oitava altura.

Os resultados com os métodos *ab initio* B3LYP/3-21G e B3LYP/6-31G das análises de $|\text{HOMO-LUMO}|$ dos modelos *zigzag* se mostraram similares aos métodos semi-empíricos AM1 e MNDO e com os *ab initio* HF/3-21G e HF/6-31G ao se comparar as médias entre os níveis com os valores parciais ao longo do crescimento vertical e horizontal.

Conforme a Tabela 5.27, no primeiro nível os valores de $|\text{HOMO-LUMO}|$ aumentaram com o aumento do diâmetro para os dois métodos *ab initio*. Da segunda à última altura houveram divergências entre estes e os outros métodos utilizados nesta pesquisa. Por exemplo: com o método B3LYP/3-21G os nanotubos da família s-SiC-(12,0) obtiveram o menor valor médio de 0,31 eV e para o método HF/6-31G o valor foi de 0,44 eV para os modelos s-SiC-(6,0).

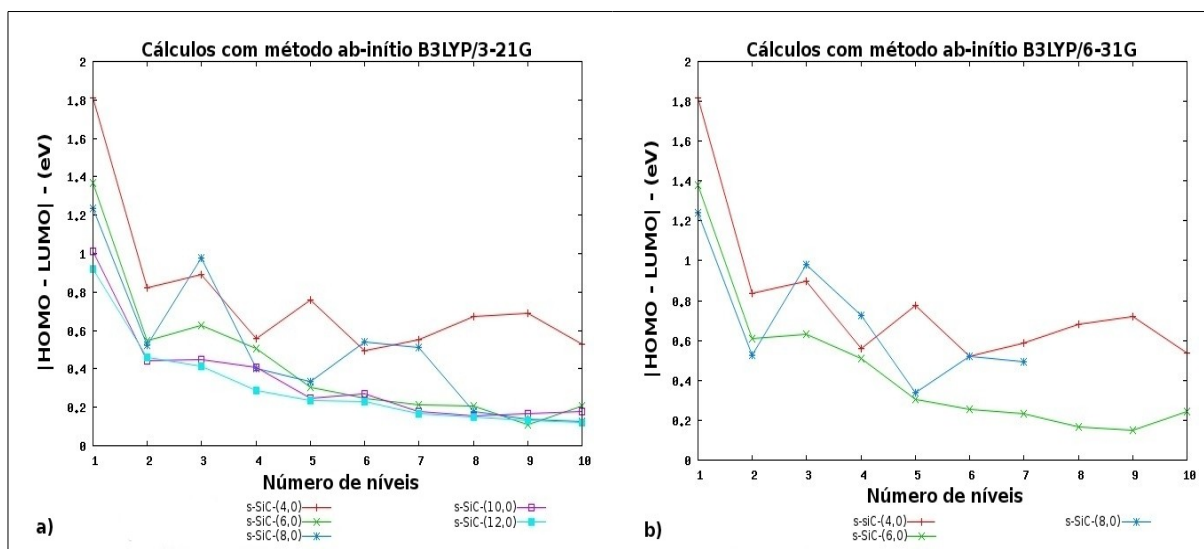


Figura 5.24 – $|\text{HOMO-LUMO}|$ para *singlewalls zigzag* de SiC pelos métodos *ab initio* B3LYP/3-21G (a) e B3LYP/6-31G (b)

Tabela 5.27 – Valores de |HOMO-LUMO| *singlewalls zigzag* de SiC com métodos B3LYP/3-21G e B3LYP/6-31G

Nanotubo	Nº Nível	Át./ nível	Total Át.	HOMO-LUMO - eV		Valor médio – eV	
				B3LYP/ 3-21G	B3LYP/ 6-31G	B3LYP/ 3-21G	B3LYP/ 6-31G
s-SiC-(4,0) ₁	1	8	8	1,81	1,81		
s-SiC-(4,0) ₅	5	8	40	0,75	0,77	0,77	0,78
s-SiC-(4,0) ₁₀	10	8	80	0,52	0,53		
s-SiC-(6,0) ₁	1	12	12	1,36	1,37		
s-SiC-(6,0) ₅	5	12	60	0,30	0,30	0,43	0,44
s-SiC-(6,0) ₁₀	10	12	120	0,20	0,24		
s-SiC-(8,0) ₁	1	16	16	1,23	1,24		
s-SiC-(8,0) ₅	5	16	80	0,33	0,33	0,49	1,19
s-SiC-(8,0) ₁₀	10	16	160	0,12	-		
s-SiC-(10,0) ₁	1	20	20	1,01	-		
s-SiC-(10,0) ₅	5	20	100	0,24	-	0,35	-
s-SiC-(10,0) ₁₀	10	20	200	0,17	-		
s-SiC-(12,0) ₁	1	24	24	0,91	-		
s-SiC-(12,0) ₅	5	24	120	0,23	-	0,31	-
s-SiC-(12,0) ₁₀	10	24	240	0,11	-		

5.4.2.1 – Análise de |HOMO-LUMO| entre *singlewalls zigzag* de SiC isômeros

Similar às análises de estabilidade entre isômeros *armchair* procurou-se analisar o |HOMO-LUMO| entre os isômeros *zigzag* de SiC para comparação com as famílias de nanotubos. Na Tabela 5.28 estão relacionados valores de |HOMO-LUMO| entre isômeros de *singlewalls zigzag* de SiC para todos os seis métodos.

De acordo com a Tabela 5.28 os resultados são similares com as outras análises, porém há divergências. Entre os isômeros s-SiC-(4,0)₂ e s-SiC-(8,0)₁, o primeiro mostrou valores menores que o segundo para os semi-empíricos e ab initio B3LYP/3-21G e B3LYP/6-31G. Para os *ab initio* HF/3-21G e HF/6-31G o segundo apresentou o menor valor. Em outro exemplo, entre os isômeros s-SiC-(8,0)₁₀ e s-SiC-(10,0)₈, o primeiro apresentou menor valor apenas para o método B3LYP/3-21G.

Tabela 5.28 – Valores de |HOMO-LUMO| para *singlewall zigzag* de SiC isômeros com métodos semi-empíricos e *ab initio*

Nanotubos	Nº total átomos	HOMO-LUMO - eV					
		Semi-empírico		<i>Ab initio</i>			
		AM1	MNDO	HF/ 3-21G	HF/ 6-31G	B3LYP/ 3-21G	B3LYP/ 6-31G
s-SiC-(4,0) ₂	16	4,66	4,41	5,82	5,94	0,82	0,83
s-SiC-(8,0) ₁	16	5,27	5,47	5,59	5,60	1,23	1,24
s-SiC-(4,0) ₃	24	4,12	3,92	4,36	4,41	0,89	0,89
s-SiC-(6,0) ₂	24	3,91	3,69	4,07	4,85	0,54	0,61
s-SiC-(12,0) ₁	24	4,90	5,15	5,04	5,04	0,91	-
s-SiC-(4,0) ₄	32	3,86	3,73	3,60	3,65	0,55	0,55
s-SiC-(8,0) ₂	32	3,76	3,82	4,17	4,19	0,52	0,52
s-SiC-(4,0) ₅	40	4,05	3,80	3,93	3,98	0,75	0,77
s-SiC-(10,0) ₂	40	3,76	3,56	4,90	3,78	0,44	-
s-SiC-(4,0) ₆	48	3,93	3,17	3,37	3,44	0,49	0,52
s-SiC-(6,0) ₄	48	4,02	3,67	4,59	4,65	0,50	0,50
s-SiC-(8,0) ₃	48	4,10	3,46	5,11	5,08	0,97	0,98
s-SiC-(12,0) ₂	48	3,48	3,43	3,52	3,52	0,44	-
s-SiC-(6,0) ₅	60	3,62	3,71	4,09	4,19	0,30	0,30
s-SiC-(10,0) ₃	60	4,24	3,98	4,36	4,38	0,44	-
s-SiC-(4,0) ₈	64	3,82	3,83	3,66	3,69	0,67	0,68
s-SiC-(8,0) ₄	64	3,78	4,14	4,45	4,52	0,40	0,72
s-SiC-(4,0) ₉	72	3,97	3,64	3,64	3,69	0,68	0,71
s-SiC-(6,0) ₆	72	3,76	3,97	4,35	4,46	0,24	0,25
s-SiC-(12,0) ₃	72	3,92	3,64	3,94	3,98	0,41	-
s-SiC-(4,0) ₁₀	80	4,04	3,00	3,13	3,21	0,52	0,53
s-SiC-(8,0) ₅	80	3,65	3,28	5,00	4,96	0,33	0,33
s-SiC-(10,0) ₄	80	4,10	3,61	4,69	4,68	0,40	-
s-SiC-(6,0) ₈	96	3,73	3,82	4,92	4,90	0,20	0,16
s-SiC-(8,0) ₆	96	3,33	3,18	4,82	4,72	0,54	0,51
s-SiC-(12,0) ₄	96	3,33	3,15	3,41	3,48	0,28	-
s-SiC-(6,0) ₁₀	120	4,14	3,78	4,75	4,74	0,20	0,24
s-SiC-(10,0) ₆	120	3,27	2,19	4,49	4,41	0,27	-
s-SiC-(12,0) ₅	120	3,58	3,43	3,93	3,99	0,23	-
s-SiC-(8,0) ₉	144	3,21	2,32	4,53	4,45	0,13	-
s-SiC-(12,0) ₆	144	3,26	3,21	3,99	4,04	0,22	-
s-SiC-(8,0) ₁₀	160	2,92	2,48	4,16	4,06	0,12	-
s-SiC-(10,0) ₈	160	2,55	2,05	2,84	2,92	0,15	-

5.5 – Análise da Densidade de Estados – DOS em nanotubos *singlewalls* de SiC

A Densidade de Estados (DOS) do inglês “Density Of States” é a propriedade que mede a quantidade do “empacotamento” dos valores que se encontram próximos a determinados níveis de energia. Quanto maior o valor do DOS em um nível específico de energia indica que há disponibilidade de estados para serem ocupados neste nível. A anulação do valor do DOS por sua vez, indica ausência de estados disponíveis para serem ocupados no determinado nível de energia.

Para os elétrons que ocupam a fronteira da faixa de condução por exemplo, não existem muitos estados disponíveis para serem ocupados, entretanto com o aumento da energia do sistema, a densidade de estados aumenta tornando-se possível a ocupação destes elétrons. Quanto maior a energia de um sistema, maior será o número de estados disponíveis.

Procurou-se analisar o DOS nos modelos de nanotubos *singlewalls* para melhor entendimento dos valores de |HOMO-LUMO| encontrados nas análises anteriores.

A Figura 5.25 apresenta um gráfico onde mostra a região próxima ao HOMO e ao LUMO para o nanotubo s-SiC-(6,6)₁₀ e a diferença |HOMO - LUMO|. O valor encontrado (6,04 eV) pode ser conferido na Tabela 5.21.

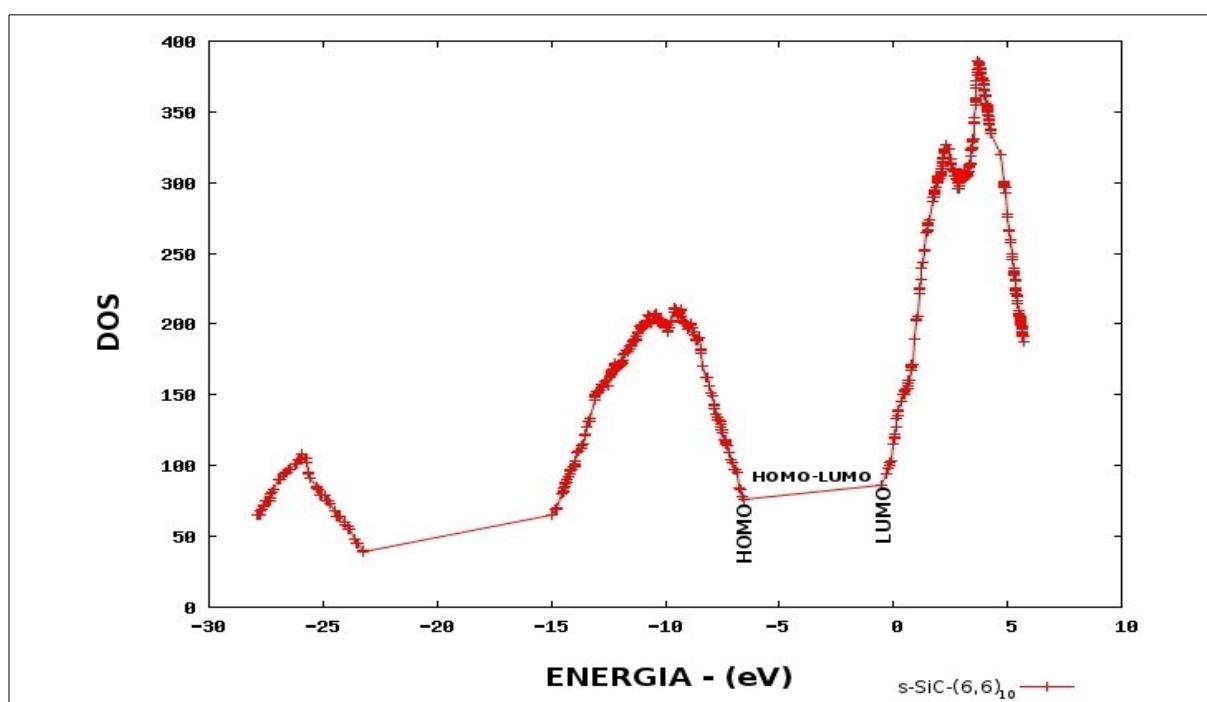


Figura 5.25 - DOS para nanotubo *singlewall armchair* de SiC pelo método semi-empírico AM1

5.6 – Análise de cargas de Mulliken de nanotubos de SiC

Os valores parciais das cargas de Mulliken foram coletadas para análises das propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbeto de silício. As Figuras 5.26 (a) e (b) mostram dois gráficos com os valores das cargas por átomos para nanotubos *singlewall armchair* e *zigzag* otimizados pelo método semi-empírico AM1.

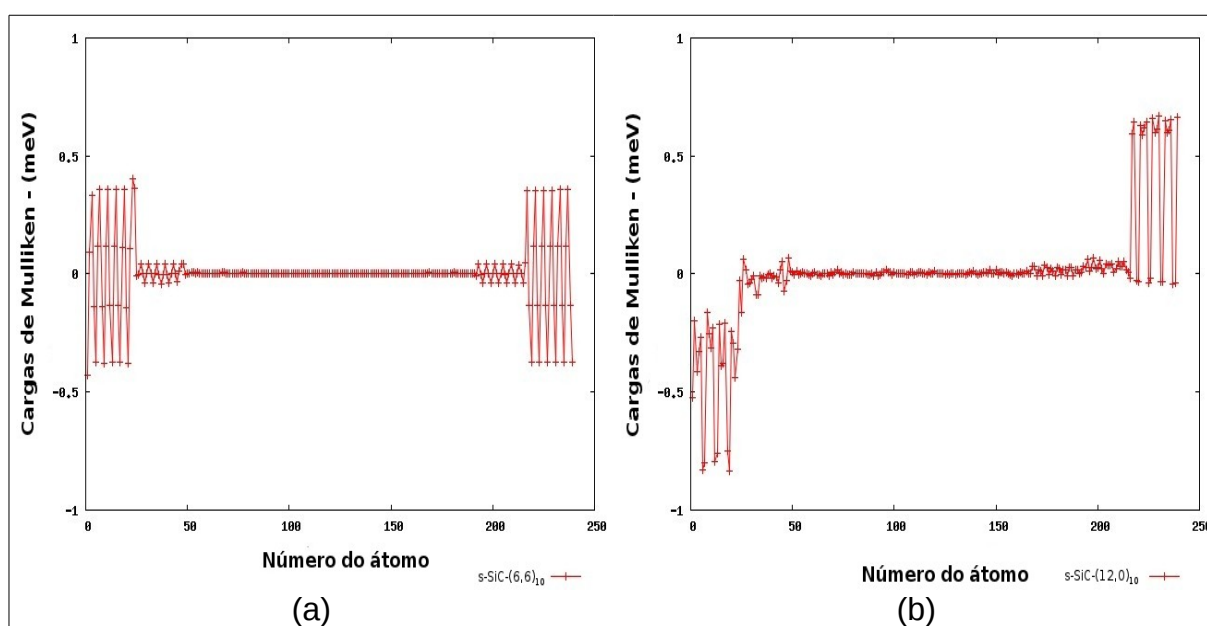


Figura 5.26 – Valor parcial das cargas de Mulliken de *singlewalls armchair* e *zigzag* de SiC

O gráfico (a) mostra-se mais simétrico que em (b). A explicação está nas conformações distintas e nas diferenças de eletronegatividade entre os átomos de carbono e silício. A geometria dos nanotubos *armchair* permite que a mesma ordem de conectividade em uma das extremidade do tubo se repita na outra ponta, ou seja, nos nanotubos de conformações *armchair* de SiC tem-se átomos de carbono e silício intercalados nas ligações radiais do tubo, enquanto nos *zigzag* isso não acontece.

Conforme mencionado anteriormente na seção quatro, a Tabela 4.2 mostra semelhanças entre representações estequiométricas e diferenças entre as geometrias *armchair* e *zigzag* com ilustrações de alguns isômeros de nanotubos *singlewalls armchair* e *zigzag*. Como nos modelos de conformações *zigzag* em uma das extremidade tem-se nos vértices dos hexágonos átomos de carbono e na outra ponta átomos de silício, as cargas são diferentes em ambas.

A Figura 5.26 (b) comprova esta diferença de valores onde mostra que em uma extremidade tem-se cargas mais negativas devido a presença dos carbonos neste local e na outra ponta mais positivas devido aos silícios. Segundo (MPOURMPAKIS, 2006) isso acontece devido a uma transferência de carga contínua do silício para o carbono tornando estes materiais bons candidatos a sensores de gás hidrogênio.

Com o crescimento do tubo, a diferença de cargas mostrou-se quase nula no meio do nanotubo indicando que nanotubos de SiC são materiais polares. (WU, 2007) Estudando propriedades ópticas após realizar cálculos *ab initio* observaram que nanotubos *zigzag* de SiC podem tornar-se piezoelétricos devido a polaridade da molécula.

5.7 – Cálculos de energia e otimização de modelos *doublewalls* de SiC

Os cálculos de energia foram realizados para vinte modelos de nanotubos *doublewalls* nas conformações *armchair* e *zigzag* conforme relacionados na Tabela 4.5 da seção anterior. Nestes modelos o número de níveis se manteve constante entre os nanotubos coaxiais. O modelo d-SiC-(3,3)₇-@(7,7)₇ por exemplo, é composto por dois nanotubos onde o interno possui um total de 84 átomos, dispostos em sete níveis de doze átomos cada e o externo cento e noventa e seis átomos, dispostos em sete níveis de vinte e oito átomos cada.

A metodologia partiu-se da otimização por coordenadas internas, similar ao realizado com os modelos *singlewalls*, adotando-se como critério básico as liberações ou fixações das distâncias de ligação e ângulos de ligação e torção dos átomos constituintes de cada modelo de nanotubo em toda a estrutura, a cada mudança de parâmetro escolhido. Para os *doublewalls* este critério não foi mudado, entretanto procurou-se otimizar um dos tubos de cada vez, começando pelo tubo interno e, conseqüentemente, finalizando com a otimização do tubo externo.

O efeito da interação de um nanotubo menor, quando encontrado inserido no interior de outro nanotubo maior, pode indicar a estabilidade entre nanotubos com uma única parede de átomos, como nos *singlewalls* ou em mais de uma, como nos *doublewalls*.

5.7.1 – Análise de variação de energia com o aumento de níveis e diâmetros para nanotubos *doublewalls* de SiC

A Tabela 5.29 relaciona os valores das energias totais para todos os modelos de nanotubos *doublewalls armchair* e *zigzag* estudados.

Tabela 5.29 – Energias totais para nanotubos *doublewalls armchair* e *zigzag* de SiC

Nanotubos	Conform.	Esteq.	Nº át. Tubo int.	Nº át. Tubo ext.	Nº total de átomos	Energia total (eV)
d-SiC-(2,2) ₂ -@-(6,6) ₂	armchair	Si ₃₂ C ₃₂	16	48	64	-6730,51
d-SiC-(2,2) ₂ -@-(7,7) ₂	armchair	Si ₃₆ C ₃₆	16	56	72	-7562,51
d-SiC-(2,2) ₂ -@-(8,8) ₂	armchair	Si ₄₀ C ₄₀	16	64	80	-8404,63
d-SiC-(2,2) ₃ -@-(7,7) ₃	armchair	Si ₅₄ C ₅₄	24	84	108	-11378,91
d-SiC-(2,2) ₄ -@-(7,7) ₄	armchair	Si ₇₂ C ₇₂	32	112	144	-15188,66
d-SiC-(2,2) ₅ -@-(7,7) ₅	armchair	Si ₉₀ C ₉₀	40	140	180	-18997,68
d-SiC-(2,2) ₆ -@-(7,7) ₆	armchair	Si ₁₀₈ C ₁₀₈	48	168	216	-22808,78
d-SiC-(2,2) ₇ -@-(7,7) ₇	armchair	Si ₁₂₆ C ₁₂₆	56	196	252	-26623,92
d-SiC-(3,3) ₂ -@-(5,5) ₂	armchair	Si ₃₂ C ₃₂	24	40	64	-6725,10
d-SiC-(3,3) ₂ -@-(7,7) ₂	armchair	Si ₄₀ C ₄₀	24	56	80	-8407,10
d-SiC-(3,3) ₃ -@-(7,7) ₃	armchair	Si ₆₀ C ₆₀	36	84	120	-12648,27
d-SiC-(3,3) ₄ -@-(7,7) ₄	armchair	Si ₈₀ C ₈₀	48	112	160	-16885,56
d-SiC-(3,3) ₅ -@-(7,7) ₅	armchair	Si ₁₀₀ C ₁₀₀	60	140	200	-21117,41
d-SiC-(3,3) ₆ -@-(7,7) ₆	armchair	Si ₁₂₀ C ₁₂₀	72	168	240	-25358,70
d-SiC-(3,3) ₇ -@-(7,7) ₇	armchair	Si ₁₄₀ C ₁₄₀	84	196	280	-29525,91
d-SiC-(4,0) ₂ -@-(14,0) ₂	zigzag	Si ₃₆ C ₃₆	16	56	72	-7547,96
d-SiC-(4,0) ₃ -@-(14,0) ₃	zigzag	Si ₅₄ C ₅₄	24	84	108	-11318,94
d-SiC-(4,0) ₄ -@-(14,0) ₄	zigzag	Si ₇₂ C ₇₂	32	112	144	-15142,73
d-SiC-(4,0) ₅ -@-(14,0) ₅	zigzag	Si ₉₀ C ₉₀	40	140	180	-18941,15
d-SiC-(4,0) ₆ -@-(14,0) ₆	zigzag	Si ₁₀₈ C ₁₀₈	48	168	216	-22753,46

De acordo com os resultados da Tabela 5.29 a estabilidade para os modelos compostos pelo mesmo número de átomos por níveis, entre os nanotubos internos e externos, aumenta com o aumento da altura, assim como observado para os modelos *singlewall armchair* e *zigzag*.

Do grupo de conformações *armchair* com oito átomos por níveis no nanotubo interno e vinte e oito átomos por níveis no nanotubo externo se mostrou mais estável

o modelo d-SiC-(3,3)₇-@-(7,7)₇ com valor de energia total de -26623,92 eV. Entre os nanotubos *zigzag* com mesmo número de átomos por níveis o modelo d-SiC-(4,0)₆-@-(14,0)₆ se mostrou o mais estável com energia total -22753,46 eV.

Analisando-se as energias totais entre modelos com o mesmo número de níveis pode ser observado que a estabilidade se mostrou maior quando aumentado o diâmetro do nanotubo externo. Entre os modelos *doublewalls* na conformação *armchair* (d-SiC-(2,2)₂-@-(6,6)₂), (d-SiC-(2,2)₂-@-(7,7)₂) e (d-SiC-(2,2)₂-@-(8,8)₂) o último se mostrou o mais estável.

5.7.2 – Análise de estabilidade entre *doublewall armchair* e *zigzag* de SiC isômeros

Conforme analisado com os nanotubos *singlewalls* analisou-se as estabilidades de isômeros *doublewalls* onde os valores encontram-se na Tabela 5.29.

Comparando-se as energias totais entre *doublewalls* isômeros nas conformações *armchair* foi encontrado menor valor para o modelo d-SiC-(2,2)₂-@-(6,6)₂ em relação ao isômero d-SiC-(3,3)₂-@-(5,5)₂ ambos com total de sessenta e quatro átomos.

Nas análises de energia realizadas com os modelos *singlewalls* a estabilidade aumenta com o aumento do diâmetro. Entre estes dois isômeros citados ocorreu aumento do diâmetro do tubo interno e diminuição do diâmetro do externo do primeiro para o segundo grupo devido às mudanças no número de átomos por níveis. Com o aumento do diâmetro interno do d-SiC-(2,2)₂-@-(6,6)₂ para o d-SiC-(3,3)₂-@-(5,5)₂ ocorreu diminuição da energia total, entretanto a diminuição do diâmetro no tubo externo do d-SiC-(3,3)₂-@-(5,5)₂ deixou o sistema menos estável.

Comparando-se os dois isômeros d-SiC-(2,2)₂-@-(8,8)₂ e d-SiC-(3,3)₂-@-(7,7)₂ com total de oitenta átomos com este último grupo analisado foi observado que o aumento no diâmetro no tubo interno e a diminuição no diâmetro no tubo externo no isômero d-SiC-(3,3)₂-@-(7,7)₂ deixou o sistema mais estável, diferentemente dos modelos d-SiC-(2,2)₂-@-(6,6)₂ e d-SiC-(3,3)₂-@-(5,5)₂. O número de átomos por níveis foi fundamental para garantir a maior estabilidade para o modelo d-SiC-(2,2)₂-@-(8,8)₂ em relação ao d-SiC-(3,3)₂-@-(7,7)₂.

Entre os isômeros *doublewalls armchair* e *doublewalls zigzag* pode ser observado na Tabela 5.29 que os modelos *armchair*, similarmente ao encontrado nas

análises com os *singlewalls*, são mais estáveis que os *zigzag*. Por exemplo, o modelo *armchair* d-SiC-(2,2)₆-@-(7,7)₆, obteve valor de energia total de -22808,78 eV enquanto seu isômero *zigzag* d-SiC-(4,0)₆-@-(14,0)₆ apresentou o valor de -22753,46 eV.

5.7.3 – Análise de estabilidade entre nanotubos *singlewalls* e *doublewall armchair* e *zigzag* de SiC

As análises de variação de energia de nanotubos *singlewalls armchair* e *zigzag* mostraram que a estabilidade aumenta com o aumento da altura e do diâmetro. Para os isômeros de mesma conformação foi observado, em alguns casos, que houve variações de estabilidade quanto ao número de níveis e átomos por níveis e entre conformações diferentes os *armchair* se mostraram mais estáveis.

Nesta análise resolveu-se analisar a estabilidade entre nanotubos com única parede (*singlewalls*) e com duas (*doublewalls*) para verificar se a quantidade de tubos coaxiais interferem na estabilidade do sistema e descobrir a a ordem de estabilidade de cada tipo de estrutura.

Para analisar a estabilidade entre *singlewalls* e *doublewalls* calculou-se a taxa de variação de energia entre os valores das energias totais de cada modelo *singlewall* separadamente e a energia total do respectivo nanotubo com dupla camada (*doublewall*).

A Figura 5.26 ilustra algumas representações esquemáticas dos dois modelos de nanotubos citados.

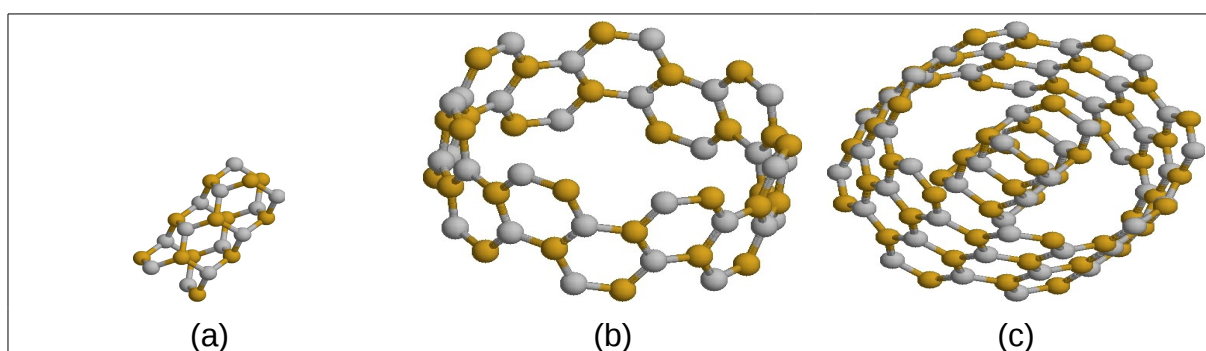


Figura 5.27 – Representação esquemática de nanotubos separados (a) e b) e inseridos (c) nas conformações *armchair*

Na Tabela 5.30 os valores e as variações de energia entre *singlewalls* e *doublewalls* estão relacionados para comparação de estabilidade entre estes dois grupos.

Tabela 5.30 – Energia total e variação de energia entre *singlewalls* e *doublewalls armchair* e *zigzag* de SiC

Nanotubos	Conformação	Estequiometria	Total átomos	Energia total - (eV)	ΔE - (eV) (<i>double -single</i>)
d-SiC-(2,2) ₂ -@-(6,6) ₂	armchair	Si ₃₂ C ₃₂	64	-6730,51	
s-SiC-(2,2) ₂	armchair	Si ₈ C ₈	16	-1672,89	-9,03
s-SiC-(6,6) ₂	armchair	Si ₂₄ C ₂₄	48	-5048,59	
d-SiC-(2,2) ₃ -@-(7,7) ₃	armchair	Si ₅₄ C ₅₄	108	-11378,91	
s-SiC-(2,2) ₃	armchair	Si ₁₂ C ₁₂	24	-2516,73	-0,27
s-SiC-(7,7) ₃	armchair	Si ₄₂ C ₄₂	84	-8861,91	
d-SiC-(3,3) ₃ -@-(7,7) ₃	armchair	Si ₆₀ C ₆₀	120	-12648,27	
s-SiC-(3,3) ₃	armchair	Si ₁₈ C ₁₈	36	-3789,56	3,20
s-SiC-(7,7) ₃	armchair	Si ₄₂ C ₄₂	84	-8861,91	
d-SiC-(4,0) ₂ -@-(14,0) ₂	zigzag	Si ₃₆ C ₃₆	72	-7547,96	
s-SiC-(4,0) ₂	zigzag	Si ₈ C ₈	16	-1667,80	3,53
s-SiC-(14,0) ₂	zigzag	Si ₂₈ C ₂₈	56	-5876,63	
d-SiC-(4,0) ₃ -@-(14,0) ₃	zigzag	Si ₅₄ C ₅₄	108	-11318,94	
s-SiC-(4,0) ₃	zigzag	Si ₁₂ C ₁₂	24	-2512,55	0,85
s-SiC-(14,0) ₃	zigzag	Si ₄₂ C ₄₂	84	-8807,24	
d-SiC-(4,0) ₄ -@-(14,0) ₄	zigzag	Si ₇₂ C ₇₂	144	-15142,73	
s-SiC-(4,0) ₄	zigzag	Si ₁₆ C ₁₆	32	-3357,20	13,63
s-SiC-(14,0) ₄	zigzag	Si ₅₆ C ₅₆	112	-11779,16	
d-SiC-(4,0) ₅ -@-(14,0) ₅	zigzag	Si ₉₀ C ₉₀	180	-18941,15	
s-SiC-(4,0) ₅	zigzag	Si ₂₀ C ₂₀	40	-4202,05	1,81
s-SiC-(14,0) ₅	zigzag	Si ₇₀ C ₇₀	140	-14740,91	
d-SiC-(4,0) ₆ -@-(14,0) ₆	zigzag	Si ₁₀₈ C ₁₀₈	216	-22753,46	
s-SiC-(4,0) ₆	zigzag	Si ₂₄ C ₂₄	48	-5046,20	0,61
s-SiC-(14,0) ₆	zigzag	Si ₈₄ C ₈₄	168	-17707,87	

Coletando-se por exemplo, a energia total do d-SiC-(2,2)₃-@-(7,7)₃ (-11378,91 eV), as energias totais dos modelos *singlewalls* s-SiC-(2,2)₃ (-2516,73 eV) e s-SiC-(7,7)₃ (-8861,91 eV), em seguida calculando-se a diferença da soma dos valores das

energias totais dos *singlewalls* e o valor da energia total do *doublewall*, o valor encontrado foi de -0,27 eV indicando que a estabilidade aumentou quando um nanotubo mais estreito foi inserido no interior do outro nanotubo mais largo.

Com o aumento de um nível e do diâmetro do tubo externo os modelos *singlewalls* se mostraram mais estáveis. Para os *zigzag* a estabilidade é maior para os modelos *singlewalls*, contudo com o aumento dos níveis esta diferença tende a valores próximos de 0 (zero) (0,61 eV entre modelos com 216 átomos no total).

Estas observações são comprovadas por (ADHIKARI e RAY, 2011) em trabalho com *singlewalls* e *doublewalls armchair* de SiC com o método *ab initio* B3LYP. Estes pesquisadores estudaram nanotubos *singlewall armchair* com número total de átomos variando de 72 a 268 e com *doublewalls* de 240 a 432 átomos no total. Segundo seus resultados a estabilidade é semelhante tanto para *doublewalls* quanto para *singlewalls* sugerindo a possibilidade de síntese de ambos.

Entre os modelos *singlewalls* e *doublewalls* na conformação *zigzag* os nanotubos *doublewalls* se mostraram menos estáveis que os *singlewalls*. Tenções provocadas pelas variações nos diâmetros, número de níveis e presença de valências livres são fatores que influenciaram nos resultados.

6 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os algoritmos elaborados para criação dos modelos *singlewalls* e *doublewalls* nas conformações *armchair* e *zigzag* se mostraram eficientes bem como aqueles desenvolvidos com o objetivo de coletar ou filtrar as muitas informações fornecidas pelos aplicativos após realização dos cálculos.

Podem ser observados nos resultados dos cálculos realizados com modelos *singlewalls* e *doublewalls armchair* e *zigzag* de carbetos de silício que:

- ✓ A elaboração de uma nomenclatura padronizada baseada no enrolamento da uma folha hexagonal de átomos foi fundamental na identificação dos modelos *singlewalls* quanto ao número de átomos e tipo de conformação além de auxiliar bastante na separação dos nanotubos isômeros. Para os modelos *doublewalls* a notação possibilitou a identificação da quantidade de átomos por tubos concêntricos e o tipo de conformação de cada nanotubo separadamente;
- ✓ Os primeiros cálculos realizados com os cem modelos de nanotubos *singlewalls* feitos pelo método semi-empírico AM1 apresentaram regiões mais estáveis quando liberadas, alternadamente, distâncias e ângulos entre os átomos constituintes, contudo os gráficos indicaram a necessidade de continuidade no procedimento em busca de regiões de menores energias que, após encontradas, foram consideradas otimizadas. Com a otimização e coleta das respectivas coordenadas espaciais estes modelos foram submetidos a cálculos de energia pelos métodos semi-empíricos MNDO e *ab initio* HF/3-21G, HF/6-31G, B3LYP/3-21G e B3LYP/6-31G;
- ✓ Os resultados das análises de distâncias mostraram que os valores sofreram variações com o crescimento e diâmetro dos nanotubos em consequência da maior eletronegatividade dos carbonos em relação aos silícios e da tensão provocada pela variação no diâmetro com o aumento do número de átomos por níveis. Os valores se mantiveram constantes e próximos de 1,70 ângstrons no centro dos tubos, porém apresentaram diminuições nas extremidades, confirmadas pelo fechamento das pontas. A presença de valências livres provocada pela ausência de átomos nestas

regiões influenciou nestes fechamentos;

- ✓ As distâncias nas extremidades entre *singlewalls armchair* e *zigzag* se mostraram menores para os primeiros em consequência da geometria espacial de cada tipo de conformação e da tenção provocada pela mudança nos diâmetros. A maior abertura em uma das extremidades, observada apenas nos modelos *zigzag*, causada pela alternância de elementos no final de cada ponta, ou seja, se em uma das ponta tem-se carbonos no vértice dos hexágonos na outra tem-se silícios, deixou os nanotubos *zigzag* menos simétricos frente aos *armchair*, conforme ilustrado nos gráficos da Figura 5.4;
- ✓ Nas análises de variação de energia os resultados mostraram que a variação diminui com o crescimento radial e vertical dos nanotubos *singlewalls armchair* e *zigzag* indicando tendência de maior estabilidade para modelos maiores e mais largos. Entre as duas conformações os *armchair* se mostraram mais estáveis, contudo entre isômeros de cada conformação ocorreram variações;
- ✓ Nas análises de |HOMO-LUMO| observou-se variações ao longo do crescimento vertical e radial entre modelos *singlewalls armchair* e *zigzag* com os seis métodos utilizados. As médias mostraram valores entre seis e sete eV pelos métodos semi-empíricos AM1, MNDO e *ab initio* HF/3-21G e HF/6-31G e entre um e três eV pelos métodos *ab initio* B3LYP/3-21G e B3LYP/6-31G. Estes resultados tendem para regiões classificadas entre materiais isolantes e semi-condutores;
- ✓ A coleta dos auto-valores auxiliou na elaboração de um DOS que pudesse ilustrar, por meio de gráficos, as contribuições de todos os orbitais nas bandas de valência e condução assim como a região do |HOMO-LUMO|;
- ✓ Nas análises individuais de cargas de Mulliken as oscilações foram maiores nas extremidades do que no centro dos nanotubos. Para os modelos *armchair* estas oscilações se encontram entre valores positivos e negativos, o contrário do ocorrido com os *zigzag* que apresentaram variações positivas em uma das extremidades e negativas na outra extremidade causados pela alternância de átomos de silício e carbono nos finais de cada ponta onde segundo MPOURMPAKIS e FROUDAKIS

as variações acontecem devido a transferências contínuas de carga dos átomos de silício para os átomos de carbono. Esta maior oscilação de cargas nos nanotubos *zigzag* revela propriedades de moléculas polares com características de materiais piezoelétricos;

Analisando-se os cálculos de energia com as vinte estruturas de nanotubos *doublewalls* chegou-se às seguintes observações:

- ✓ O procedimento de otimização individual dos nanotubos coaxiais mostrou que a presença de um nanotubo no interior de outro nanotubo pode influenciar nos resultados. Similarmente aos *singlewalls armchair* e *zigzag* a estabilidade dos *doublewalls* aumenta com o aumento no número de níveis. Do grupo *armchair* por exemplo, entre os modelos d-SiC-(3,3)₅@-(7,7)₅, d-SiC-(3,3)₆@-(7,7)₆ e d-SiC-(3,3)₇@-(7,7)₇ o modelo mais longo obteve a menor energia de -29525,91 eV;
- ✓ A comparação entre *doublewalls* e *singlewalls* mostrou que houve variações de estabilidade entre modelos menores e maiores, porém com tendência a valores próximos de zero indicando a possibilidade de síntese de ambas estas duas estruturas, *singlewalls* e *doublewalls*.

Espera-se que os resultados deste trabalho teórico possa contribuir no entendimento das propriedades de nanotubos formados por uma única e por múltiplas paredes de átomos, nas prioridades em relação aos tamanhos, diâmetros e tipos de conformações.

Como perspectivas tem-se a continuidade nos cálculos com modelos concêntricos buscando interações entre nanotubos de conformações diferentes, entre nanotubos e gases tais como o oxigênio e dióxido de carbono, dopagens por outros elementos químicos e criações de defeitos.

7 – BIBLIOGRAFIA

ADHIKARI, K.; RAY, A. K. On the existence and stability of double-walled armchair silicon carbide nanotubes. *Solid State Communications*, v. 151, pp. 430-735, 2011.

BECKE, A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *Journal of Chemical Physics*, v. 98, n. 2, pp. 1372-1378, 1992.

BECKE, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Physical Review A*, v. 38, pp. 3098-3100, 1988.

BETHUNE, D. S.; KIANG, C. H.; DEVRIES, M. S.; GORMAN, G.; SAVOY, R.; VAZQUEZ, J.; BEYERS, R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layers walls. *Nature*, v. 363, n. 17, p.603-607, 1993.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, v. 389, n. 20, pp. 457-484, 1927.

BOVENKERK, H. P.; BUNDY, F. P.; HALL, H. T.; STRONG, H. M.; WENTORF, R. H. Preparation of Diamond. *Nature*, v. 184, pp. 1094-1098, 1959.

CHE, G.; LAKSHMI, B. B.; MARTIN, C. R.; FISHER, E. R. Chemical Vapor Deposition based synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template method. *Chemistry of Materials*, n. 1, V. 10, pp. 260-267, 1998.

CHEN, Y.; GERALD, J. F.; WILLIAMS, J. S.; BULCOCK, S. Synthesis of boron nitride nanotubes at low temperatures using reactive ball milling. *Chemical Physics Letters*, v. 299, n.3-4, pp. 260-264, 1999.

CHOPRA, N. G.; LUYKEN, R. J.; CHERREY, K.; CRESPI, V. H.; COHEN, M.L.; LOUIE, S. G.; ZETTI, A. Boron nitride nanotubes. *Science*, v. 269, n. 5226, pp. 966-967, 1995.

DAENEN, M.; FOUW, R. D.; HAMERS, B.; JANSSEN, P. G. A.; SCHOUTEDEN, K.; VELD, M. A. J. The wondrous world of carbon nanotubes. Eindhoven University of Thecnology. A Review of current carbon nanotube thecnologie. 2003.

DEWAR, M. J. S.; ZOEBISH, E. G.; HEALY, E. F.; STEWART, J. J. P. Development and use of quantum mechanical molecular models. AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model. *JACS*, n. 107, v. 13, pp. 3902-3909, 1985.

DIRAC, P.A.M. "Quantised Singularities in the Electromagnetic Field". *Proc. Cambridge Philosofy Society*. v. 130, n. 60, 1931.

DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R. *Physical of Carbon Nanotubes*. Elsevier, v. 33, n. 07, pp. 883-891, 1995.

ENDO, M.; HAYASHI, T.; KIM, Y. A.; TERRONES, M.; DRESSELHAUS, M. S. Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century. The Royal Society, n. 362, pp. 2223-2238, 2004.

FARHANGFAR, S.; YANG, R. B.; PELLETIER, M.; NIELTSCH, K. Atomic layer deposition of ZnS nanotubes. IOPScience Nanotechnology, v. 20, n. 32, 2009.

FERMI, E. "Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo". Rend. Accad Lincei Nazl, v. 6 pp. 602-607, 1927.

FLAHAUT, E.; LAURENT, C. H.; PEINEY, A. Catalytic CVD synthesis of Double and Triple-walled Carbon Nanotubes by the control of the Catalyst Preparation. Elsevier, n. 2, v. 43, pp. 375-383, 2005.

FOCK, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. Z. Physik, Vol 61, pp. 126, 1930.

FUKUI, K.; YONEZAWA, T.; SHINGU, H. A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons. Journal of Chemical Physics, v. 20, pp. 722-725, 1952.

FUKUI, K.; YONEZAWA, T.; NAGATA, C.; SHINGU, H. Molecular Orbital Theory of Orientation in Aromatic, Heteroaromatic, and Other Conjugated Molecules. Journal of Chemical Physics, v. 22, pp. 1433-1442, 1954.

GEIN, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. Nature Materials, v. 06, pp. 183-191, 2007.

GNU PLOT. Version 4.6 released. Disponível em: <http://www.gnuplot.info/>. Acesso em: 12 de Março de 2012.

GOLDBERGER, J.; HE, R.; ZHANG, Y.; LEE, S.; YAN, H.; CHOI, H. J.; YANG, P. Single-Crystal gallium nitride nanotubes. Nature, v. 422, n. 6932, pp. 599-602, 2003.

GUO, C.; TANG, Y. H.; PEI, L. Z.; ZHANG, Y. Silicon carbide nanotubes with special morphology prepared by super critical hydrothermal method and photoluminescence character. Journal of shanghai University, v. 15, n. 06, pp. 538-541, 2011.

HAGEDORN, G. A. High order corrections to the time-dependent Born-Oppenheimer Approximation. II: coulomb systems. Communications in Mathematical Physics, v. 117, pp. 387-403, 1988.

HARTREE, D. R. Proc. Cambridge. Phil. Soc., v. 24, pp. 89-111, 1927.

HARTREE, D. R. Proc. Cambridge. Phil. Soc., v. 24, pp. 426, 1928.

HARTREE, D. R. Proc. Cambridge. Phil. Soc., v. 25, pp. 225-310, 1927.

HARTREE, D.R e HARTREE, W. Proc. Roy Soc. Vol. 9, pp. A150, 1935.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. "Inhomogeneous Electron Gas". American Physical Society. v. 136, pp. 864-871, 1964.

HU, J.; ODOM, T. W.; LIEBER, C. M. Chemistry and Physics in one dimension: synthesis and properties of nanowires and nanotubes. A.C. Chemistry Res. n. 29, v. 32, pp. 435-445, 1999.

HUTCHISON, J. L.; KILESEV, N. A.; KRINICHNAYA, E. P.; KRESTININ, A. V.; LOUTFY, R. O.; MORAWSKY, A. P.; MURADYAN, V. E.; OBRAZTSOVA, E.D.; SLOAN, S. V.; TEREKHOV, S. V.; ZAKHAROV, D. N. Double-walled carbon nanotubes fabricated by a hydrogen arc discharge method. v. 39, pp. 761-770, Elsevier, 2001.

IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, v.354, n. 6348, p. 56-58, 1991.

IIJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. Nature, v. 363, n. 6430, pp. 603-605, 1993.

IZHEVSKYI, V. A.; GENOVA, L. A.; BRESSIANI, J. C. e BRESSIANI, A. H. Silicon carbide: structure, properties and processing. Cerâmica, v. 46, pp. 1-34, 2000.

JOURNET, C.; MASER, W. K.; BERNIER, P.; LOISEAU, A.; CHAPELLE, M. L.; LEFRANT, S.; DENIARD, P.; LEE, R.; FICHER, J. E. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. Nature, n. 6644, v. 388, pp. 756-758, 1997.

KELLER, N.; HUU, C. P.; EHRET, G.; KELLER, V.; LEDOUX, M. J. Synthesis and characterisation of medium surface area silicon carbide nanotubes. Carbon, v. 41. n.11, pp. 2131-2139. 2003.

KESHRI, A. K.; BALANI, K.; BAKSHI, S. R.; SINGH, V.; LAHA, T.; SEAL, S.; AGARWAL, A. Structural transformations in carbon nanotubes during thermal spray processing. Surface and coatings technology, v. 203, n. 16, pp. 2193-2201, 2009.

KIM, J.; LEE, S.; SEO, D.; SEO, Y. S. Synthesis of multiwall boron nitride nanotubes dependent on crystallographic structure of boron. Materials Chemistry and Physics, v. 137, n. 01, pp. 182-187, 2012.

KOHN, W.; SHAM, L.J. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". American Physical Society, v. 140, n. 04A, 1965.

KROTO, H.W.; HEARTH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C₆₀: Buckminsterfullerene. Nature. v.318, n.14, pp. 162-163, 1985.

KUNSTMANN, J ; QUANDT, A . An ab initio study of structural, electronic, and mechanical properties Constructed Boron Nanotubes. Physical Review B, 2006.

LAI, M.; LIM, J. H.; MUBEEN, S.; RHEEM, Y.; MULCHANDANI, A.; DESHUSSES, M. A.; MYUNG, N. V. Size-controlled electrochemical synthesis and properties of SnO₂ nanotubes. *Nanotechnology*, v. 20, n. 18, 2009.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Physical Review B*, v. 37, pp. 785-789, 1988.

LEGBA, E. T.; OLIDA, N.; HUNLEY, P. Synthesis and characterization of silicon carbide (SiC) microstructures. *IEEE*. pp. 783-786, 2007.

LI, X.; MENG, G.; XU, Q.; KONG, M.; ZHU, X.; CHU, Z.; LI, A. P. Controlled Synthesis of Germanium Nanowires and Nanotubes with Variable Morphologies and Sizes. *Nano Letters*, v. 11, n. 01, pp. 1704-1711, 2011.

LOURIE, O. R.; JONES, C. R.; BARTLETT, B. M.; GIBBONS, P. C.; RUOFF, R. S.; BUHRO, W. E. CVD Growth of Boron Nitride Nanotubes. *Chemistry of Materials*, v. 12, n. 07, pp. 1808-1810, 2000.

MA, R.; BANDO, Y.; SATO, T. CVD synthesis of boron nitride nanotubes without metal catalysts. *Chemical Physics Letters*, v. 337, n.1-3, pp. 61-64, 2001.

MANSANO, R. D.; MOUSINHO, A. P. Electro-optical properties of carbon nanotubes obtained by high density plasma Chemical Vapor Deposition. *Material Science and Application*. n. 5, v. 02, pp. 381-389, 2011.

MPOURMPAKIS, G.; FROUDAKIS, G. E. SiC nanotubes: A novel materials for hydrogen storage. *Nano Letters*, v. 06, n. 8, 2006.

MENON, M.; RICHTER, E.; MAVRANDONAKIS, A.; FROUDAKIS, G. e ANDRIOTIS, A. N. Structure and Stability of SiC nanotubes. *Physical Review B* n.69, 2004.

MORADIAN, R.; BEHZAD, S.; CHEGEL, R. *Ab-initio* density functional theory investigation of Li-intercalated silicon carbide nanotube bundles. *Physics Letters A*, n. 373, pp. 2260-2266, 2009.

MORALES, A. M.; LIEBER, C. M. A Laser Ablation Method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science*, n. 5348, v. 279, pp. 208-211, 1998.

MORAES, E. Modelo Teórico de Nanotubos de Óxido de Zinco. *Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares)*. Universidade Estadual de Goiás, 2008.

MORELLI, D.; HERMANS, J.; BEETZ, C.; WOO, W. S.; HARRIS, G. L.; TAYLOR, C. In silicon carbide and Related Materials. *Institute of Physics Conference Series*, n. 137, pp. 313-316, 1993.

MUENCH, F.; KUNZ, U.; NEETZEL, C.; LAUTERBACH, S.; KLEEBE, H. J.; ENSINGER, W. 4-(Dimethylamino)pyridine as a Powerful Auxiliary Reagent in the Electroless Synthesis of Gold Nanotubes. *Langmuir*, v. 27, n. 01, pp. 430-435, 2011.

NETO, A. H. C.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. The electronic properties of graphene. *American Physical Society*, v. 81, n. 01, pp. 109-162, 2009.

ODOM, T. W. *et al.* Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*. v. 391, p.62-64, 1998.

OLLIVIER, M.; LATU-ROMAIN, L.; BANO, E.; MANTOUX, A.; BARON, T. Conversion of Si Nanowires into SiC nanotubes. *Materials Science Forum*, vols. 717-720, pp. 1275-1278, 2012.

PARR, R. G.; CRAIG, D. P.; ROSS, I. G. Molecular orbital calculations of the lower excited electronic levels of Benzene, configuration interaction included. *Journal of Chemical Physics*, n. 12, v. 18, pp. 1561-1564, 1950.

PARR, R. G.; YANG, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford: Oxford University Press, 1994.

PATRICK, A. D.; DONG, X.; ALLISON, T. C.; BAROJAS, E. B. Silicon carbide nanostructures: A tight binding approach. *The Journal of Chemical Physics*, v. 130, n.24, p. 244704, 2009.

PARADISE, M.; GOSWAMI, T. Carbon nanotubes – Production and industrial applications. *Materials and Design*, v. 28, pp. 1477-1489, 2007.

PERDEW, J. P.; ZUNTER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, v. 23, n. 10, pp. 5048-5079, 1981.

PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy. *Physical Review B*, v. 45, pp. 13244-13249, 1992.

QIU, Y.; YU, J. Synthesis of titanium dioxide nanotubes from electrospun fiber templates. *Solids States Communications*, v. 148, n. 11-12, pp. 556-558, 2008.

RAYNAUD, C. "Silica films on silicon carbide: a review of electrical properties and device applications". *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 280 pp. 1-31, 2001.

ROCHA, G. B.; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M.; STEWART, J. J. RM1: a reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. *Journal Computational Chemistry*, v. 10, pp. 1101-1111, 2006.

ROOTHAAN, C.C.J. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Reviews of Modern Physics*, v.23, n.2, p. 69, 1951.

SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Cap. 1.2, pp. 1-15, 1998.

SANTOS, J. D. A química quântica aplicada ao Buckminsterfulereno C₆₀. Tese de doutorado em Físico-Química. Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) – SP, 2000.

SAYLE, R. A; MILMER, E.J. "Rasmol: Biomolecular graphics for all". Vol. 20, n.9, p.374, 1995.

SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J.H, Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. J. Comput. -Aided Mol. Design, v. 14, 2000, pp. 1233-134.

SINGH, R. Reliability and performance limitations in Sic power devices Microelectronics Reliability v. 46, pp 713-730, 2006.

SLATER, J.C. Wave Functions in a Periodic Potential. American Physical Society, v. 51, pp. 846-851, 1937.

SLATER, J. C. A simplification of the Hartree-Fock method, Physical Review, v. 81, n.03, 1951.

STEWART, J.J.P. Stewart Computational chemistry. MOPAC 2007 e MOPAC 2009, Vol 1, version 7.

STORASTA, L.; CARLSSON, F. H. C.; SRIDHARA, S. G.; BERGMAN, J. P.; HENRY, A.; EGILSSON, T.; HALLÉN, A.; JANZÉN, E. Pseudodonor nature of the D_i defect in 4H-SiC. Applied Physics Letters, v. 78, n. 01, pp. 46-48, 2001.

SUN, X, H.; LI, C. P.; WONG, N. B.; LEE, C. S.; TEO, B. K. Formation of silicon carbide nanotubes and nanowires via reaction of silicon (from disproportionation of silicon monoxide) with carbon nanotubes. Journal of American Chemical Society, n. 124, v. 48, pp. 14464-14471, 2002.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. New York: McGraw-Hill, 1989.

TAGUSHI, T.; SHAMOTO, S. Synthesis of multilayered composite nanotube heterostructure; SiC-SiO₂, C-SiO₂, and C-SiC-SiO₂ nanotubes. Journal of Materials Science, v. 47, n. 10, pp. 4363-4369, 2012.

TAGUSHI, T.; IGAWA, N.; YAMAMOTO, H.; JITSUKAWA, S. Synthesis of Silicon Carbide Nanotubes. Journal of the American Ceramic Society, v. 88, n. 2, pp. 459-461, 2005.

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

TANG, C.C.; FAN, S. S.; DANG, H. Y.; ZHAO, J. H.; ZHANG, C.; LI, P. GU, Q. Growth of SiC nanorods prepared by carbon nanotubes-confined reaction. Journal of crystal growth, n. 4, V.210, p. 595-599, 1999.

TANK, C. M.; BHORASKAR, S. V.; MATHE, V. L. Synthesis of silicon nanotubes by DC arc plasma method. *Solid State Physics*, v. 1447, pp. 423-424, 2011.

TANG, S.; ZHONG, Z.; XIONG, Z.; SUN, L.; LIU, L.; LIN, J.; SHEN, Z. X.; TAN, K. L. Controlled growth of single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH_4 over Mo/Co/MgO catalysts. *Chemical Physics Letters*, v. 350, pp. 19-26, 2001.

TEHRANI, M.; LUHRS, C. C.; AL-HAIK, M. S.; TREVINO, J.; ZEA, H. Synthesis of WS_2 nanostructures from the reaction of WO_3 with CS_2 and mechanical characterization of WS_2 nanotube composites. *Nanotechnology*, v. 22, n. 28, 10pp, 2011.

THOMAS, L.H. "The calculation of atomic fields". *Proc. Cambridge of the Philosophical Society*. v. 23, pp. 542-548, 1927.

TU, Z. C.; HU, X. Elasticity and Piezoelectricity of zinc oxide crystals, single layers, and possible single-walled nanotubes. *American Physical Society*, n. 4, v. 74, 2006.

VARGAS, Marcos Reis. Estudo Teórico de Nanotubos de Carbono, Germânio e Silício. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares). Universidade Estadual de Goiás, 2009.

VARGHESE, A.; DATTA, S. Directionally asymmetric self-assembly of cadmium sulfide nanotubes using porous alumina nanoreactor – need for chemo-hydrodynamic instability at the nanoscale. *American Physical Society*, n. 5, v. 85, 2012.

WANG, R.M.; XING, Y. J.; XU, J.; YU, D. P. Fabrication and microstructure analysis on zinc oxide nanotubes. *New Journal of Physics*, v. 05, pp. 115.1-115.7, 2003.

WANG, Z.; GAO, F.; LI, J.; ZU, X e WEBER, W. J. Controlling electronic structures by irradiation in single-walled SiC nanotubes: a first principles molecular dynamics study. *IOP Science Nanotechnology*, v. 20, pp. 1-5, 2009.

WRIGHT, N.G; HORSFALL, A. B.; VASSILEVSK, K. "Prospects for SiC electronics and sensors." *Materialstoday*, v. 11, n.1-2, 2008.

WU, I.J.; GUO, G.Y. "Optical properties of SiC nanotubes: An ab initio study. *Physical Review B*". V. 76, 2007.

XIE, Z.; TAO, D.; WANG, J. Synthesis of silicon carbide nanotubes by Chemical Vapor Deposition. *Journal of Nanoscience Nanotechnology*. v. 07, n. 02 pp. 647-652, 2007.

YE, J. Z.; YANG, H.; LI, R.; QI, L. Morphology-Controlled Synthesis of SnO_2 Nanotubes by using 1D Silica Mesostructures as Sacrificial Templates and Their Applications in Lithium-ion Batteries. *Small*, v. 06, n. 02, pp. 296-306, 2010.

YU, D. B.; FENG, Y.; ZHU, Y. F.; ZHANG, X. B.; LI, B. WS₂ Nanotubes Prepared by Aluminum Oxide Template. *Materials Science Forum*, v. 694, pp. 370-374, 2011.

ZHAI, T.; GU, Z.; MA, Y.; YANG, W.; ZHAO, L.; YAO, J. Synthesis of ordered ZnS nanotubes by MOCVD-template method. *Materials Chemistry and Physics*, v. 100, n. 2 e 3, pp. 281-284, 2006.

ZHANG, W.; FENG, C.; YANG, Z. An inward replacement/etching route to controllable fabrication of zinc sulfide nanotubes arrays for humidity sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 165, n.1, pp. 62-67, 2012.

ZHAO, J. H. Silicon Carbide Power Field-Effect Transistors. *MRS Bulletin*, v. 30, pp. 293-298, 2005.

ZHOU, J.; ZHOU, M.; CHEN, Z.; ZHANG, Z.; CHEN, C.; LI, R.; GAO, X.; XIE, E. SiC nanotubes arrays fabricated by sputtering using electrospun PVP nanofiber as templates. *Surface and Coatings Technology*, v. 203, n. 20-21, pp. 3219-3223, 2009.

APÊNDICE A – PROGRAMAS DESENVOLVIDOS EM LINGUAGEM SHELL BASH DO LINUX PARA A OBTENÇÃO DE MODELOS DE NANOTUBOS E COLETA DE DADOS

```
#!/bin/bash
#####
#####
#nanochair.sh shell para gerar nanotubos com apenas uma parede de átomos
(singlewall) #na conformação armchair
#####
#####
#Anápolis, 11/04/2011 - 15:50 Hs   v.05
#Mestrado em Ciências Moleculares - UEG
#Mestrando: Rogério José da Costa
#Orientador: Prof.Dr. José Divino dos Santos

#Exemplo de execução: nanochair.sh 6 2 Si C 1.80 AM1 SINGLET 0 &

n=$1      #Número de unidades
m=$2      #Número de níveis
at1=$3    #Um tipo de átomo
at2=$4    #O outro tipo de átomo
dxy=$5    #Distância de ligação
metodo=$6 #Método semi-empírico ex: AM1, MNDO, PM3, ...
multi=$7  #Multiplicidade ex: SINGLET, DOUBLET, TRIPLET, QUARTET
carga=$8  #Carga ex:-2,-1,+1,0,+2,...

nome=tubecad${at1}${at2}-n${n}-m${m}-${metodo}-${multi}-c${carga}

echo " ${metodo} PL DEBUG PREC T=1999999 GEO-OK + " > ${nome}.dat
echo " SHIFT=1000 DUMP=250000 ${multi} CHARGE=${carga} " >> ${nome}.dat
echo " ${nome} " >> ${nome}.dat
echo " " >> ${nome}.dat

pi=`echo "scale=10;4*a(1)"|bc -l` #número pi
d=`echo "scale=10;${dxy} + ${dxy}*c(${pi}/3)"|bc -l` #distância entre átomos
dte=`echo "scale=10;2*${pi}/${n}"|bc -l` #variação do ângulo teta
dte1=`echo "scale=10;2*${pi}/${n}"|bc -l`
te=`echo "scale=10;0.0000"|bc -l` #ângulo teta
te1=`echo "scale=10;${dte}/3"|bc -l`
dz=`echo "scale=10;${dxy}*s(${pi}/3)"|bc -l` #distância no eixo z
dzm=`echo "scale=10;2*${dxy}*s(${pi}/3)"|bc -l`
ra=`echo "scale=10;${d}/sqrt(2 - 2*c(${dte}))"|bc -l` # raio do tubo
z=0.000
z1=`echo "scale=10;${dxy}*s(${pi}/3)"|bc -l`

tx=`echo "scale=10;-${ra}*c(${te})"|bc -l` #taxa de repetições
#####
#####
```

```

# O primeiro contador conta os níveis e o segundo o número de átomos por níveis
#####
#####
j=1
  while [ ${j} -le ${m} ]
  do

    i=1
    k=0
    while [ ${i} -le ${n} ]
    do

      x=` echo "scale=10; ${tx} + ${ra}*c(${te})"|bc -l `
      y=` echo "scale=10;${ra}*s(${te})"|bc -l `
      z1=` echo "scale=10;${z1} - ((-1)^(${k}))*${dz} "|bc -l `
      x1=` echo "scale=10; ${tx} + ${ra}*c(${te1})"|bc -l `
      y1=` echo "scale=10;${ra}*s(${te1})"|bc -l `
      z=` echo "scale=10;${z} + ((-1)^(${k}))*${dz} "|bc -l `

      echo "${at1} ${x} 0 ${y} 0 ${z1} 0" >> ${nome}.dat
      echo "${at2} ${x1} 0 ${y1} 0 ${z} 0" >> ${nome}.dat

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

      te=` echo "scale=10;${te} + ${dte} "|bc -l `
      te1=` echo "scale=10;${te1} + ${dte1} "|bc -l `

    done

    j=` expr ${j} + 1 `

    z=` echo "scale=10;${z} + ${dzm} "|bc -l `
    z1=` echo "scale=10;${z1} + ${dzm} "|bc -l `
    te=` echo "scale=10;0.0000"|bc -l `
    te1=` echo "scale=10;${dte}/3"|bc -l `

  done
rodar.bat ${nome}
rasmol20000 -mopac ${nome}.dat

```

```

#!/bin/bash
#####
#####
#nanozig.sh shell para gerar nanotubos com uma única parede (singlewall) na
#conformação zigzag
#####
#####
#Anápolis, 11/04/2011 - 15:40 Hs v.02

```

```
#Mestrado em Ciências Moleculares - UEG
#Mestrando: Rogério José da Costa
#Orientador: Prof. Dr. José Divino dos Santos
```

```
#Exemplo de execução: nanozig.sh 6 2 Si C 1.80 AM1 SINGLET 0 &
```

```
n=$1      #Número de unidades
m=$2      #Número de níveis
at1=$3    #Um tipo de atomo
at2=$4    #Outro tipo de atomo
dxy=$5    #Distância de ligação
metodo=$6 #Método semi-empírico ex: AM1, MNDO, PM3, ...
multi=$7  #Multiplicidade ex: SINGLET, DOUBLET, TRIPLET, QUARTET
carga=$8  #Carga ex: -2,-1,0,+1,+2,...
```

```
nome=nanozig-XYZ-n${n}-m${m}-${at1}${at2}-${metodo}-${multi}-c${carga}
```

```
echo " ${metodo} PL PREC DEBUG T=1999999 GEO-OK + " > ${nome}.dat
echo " SHIFT=1000 XYZ DUMP=250000 ${multi} CHARGE=${carga} " >> $
{nome}.dat
echo " ${nome} " >> ${nome}.dat
echo " " >> ${nome}.dat
```

```
pi=` echo "scale=10;4*a(1)"|bc -l `
d=` echo "scale=10;2*${dxy}*c(${pi}/6)"|bc -l `
te=` echo "scale=10;0.0000"|bc -l `          #ângulo inicial do parte de baixo do
zigzag
tea=` echo "scale=10;${pi}/${n}"|bc -l `     #ângulo inicial do parte de cima do
zigzag
alfa=` echo "scale=10;${pi}/${n}"|bc -l `    #ângulo oscilação
te1=` echo "scale=10;0.0000"|bc -l `
dte=` echo "scale=10;2*${pi}/${n}"|bc -l `
ra=` echo "scale=10;${d}/sqrt(2 - 2*c(${dte}))"|bc -l `
z=0.000
za=` echo "scale=10;${dxy}*s(${pi}/6)"|bc -l `
dz=` echo "scale=10;${dxy} + ${dxy}*s(${pi}/6)"|bc -l `
dza=` echo "scale=10;${dxy} + ${dxy}*s(${pi}/6)"|bc -l `

tx=` echo "scale=10;-${ra}*c(${te})"|bc -l `
```

```
j=1
while [ $j -le $m ]
do

    i=1
    while [ $i -le $n ]
```

```

x=` echo "scale=10;${tx} + ${ra}*c(${te})"|bc -l `
y=` echo "scale=10;${ra}*s(${te})"|bc -l `
z=` echo "scale=10;${z}"|bc -l `
xa=` echo "scale=10;${tx} + ${ra}*c(${tea})"|bc -l `
ya=` echo "scale=10;${ra}*s(${tea})"|bc -l `
za=` echo "scale=10;${za}"|bc -l `

echo "${at1} ${x} 0 ${y} 0 ${z} 0 " >> ${nome}.dat
echo "${at2} ${xa} 0 ${ya} 0 ${za} 0 " >> ${nome}.dat

i=` expr ${i} + 1 `

te=` echo "scale=10;${te} + ${dte}"|bc -l `
tea=` echo "scale=10;${tea} + ${dte}"|bc -l `

done

j=` expr ${j} + 1 `

z=` echo "scale=10;${z} + ${dz}"|bc -l `
za=` echo "scale=10;${za} + ${dza}"|bc -l `
te=` echo "scale=10;${te} + ((-1)^(${j}))*${alfa}"|bc -l `
tea=` echo "scale=10;${tea} + ((-1)^(${j}))*${alfa}"|bc -l `

done
rasmol20000 -mopac ${nome}.dat
rodar.bat ${nome}

```

```

#!/bin/bash
#####
#####
#duplochair.sh – shell para gerar nanotubos com duas paredes (doublewalls) na
#conformação armchair.
#####
#####
#Anápolis, 12/04/2011 - 21:00 Hs v.02
#Mestrado em Ciências Moleculares - UEG
#Mestrando: Rogério José da Costa
#Orientador: Prof.Dr. José Divino dos Santos

#Exemplo de execução: duplochair 6 10 2 2 Si C 1.80 AM1 SINGLET 0 &

n=$1      #Número de unidades do tubo interno
n1=$2     #Número de unidades do tubo externo
m=$3     #Número de níveis do tubo interno
m1=$4     #Número de níveis do tubo externo
at1=$5    #Um tipo de átomo
at2=$6    #Outro tipo de átomo
dxy=$7    #Distância de ligação
metodo=$8 #Método semi-empírico ex: AM1, MNDO, PM3,...

```

```
multi=$9 #Multiplicidade ex: SINGLET, DOUBLET, TRIPLET, QUARTET
shift;shift;shift;shift;shift;shift;shift;shift;shift
carga=$1 #Carga ex: -2,-1,0,+1,+2,...
```

```
nome=duplocad-${n}-${n1}-${m}-${m1}-${at1}${at2}-${dxy}-${metodo}-${multi}-c$
{carga}
```

```
echo "${metodo} PL DEBUG PREC T=1999999 GEO-OK + " > ${nome}.dat
echo " SHIFT=1000 DUMP=250000 ${multi} CHARGE=${carga} " >> ${nome}.dat
echo "${nome} " >> ${nome}.dat
echo " " >> ${nome}.dat
```

```
pi=` echo "scale=10;4*a(1)"|bc -l `
d=` echo "scale=10;${dxy} + ${dxy}*c(${pi}/3)"|bc -l `
```

```
dte=` echo "scale=10;2*${pi}/${n}"|bc -l `
dte1=` echo "scale=10;2*${pi}/${n}"|bc -l `
dtea=` echo "scale=10;2*${pi}/${n1}"|bc -l `
dtea1=` echo "scale=10;2*${pi}/${n1}"|bc -l `
te=` echo "scale=10;0.0000"|bc -l `
te1=` echo "scale=10;${dte}/3"|bc -l `
tea=` echo "scale=10;0.0000"|bc -l `
tea1=` echo "scale=10;${dtea}/3"|bc -l `
dz=` echo "scale=10;${dxy}*s(${pi}/3)"|bc -l `
dzm=` echo "scale=10;2*${dxy}*s(${pi}/3)"|bc -l `
dza=` echo "scale=10;${dxy}*s(${pi}/3)"|bc -l `
dzam=` echo "scale=10;2*${dxy}*s(${pi}/3)"|bc -l `
```

```
ra=` echo "scale=10;${d}/sqrt(2 - 2*c(${dte}))"|bc -l `
raa=` echo "scale=10;${d}/sqrt(2 - 2*c(${dtea}))"|bc -l `
z=0.000
z1=` echo "scale=10;${dxy}*s(${pi}/3)"|bc -l `
za=0.000
za1=` echo "scale=10;${dxy}*s(${pi}/3)"|bc -l `
```

```
tx=` echo "scale=10;-${ra}*c(${te})"|bc -l `
```

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

```
    i=1
    k=0
    while [ ${i} -le ${n} ]
    do
```

```
        x=` echo "scale=10; ${tx} + ${ra}*c(${te})"|bc -l `
        y=` echo "scale=10;${ra}*s(${te})"|bc -l `
        z1=` echo "scale=10;${z1} - ((-1)^(${k}))*${dz} "|bc -l `
```

```

x1=` echo "scale=10; ${tx} + ${ra}*c(${te1})"|bc -l `
y1=` echo "scale=10;${ra}*s(${te1})"|bc -l `
z=` echo "scale=10;${z} + ((-1)^(${k}))*${dz} "|bc -l `

echo "${at1} ${x} 0 ${y} 0 ${z1} 0 " >> ${nome}.dat
echo "${at2} ${x1} 0 ${y1} 0 ${z} 0 " >> ${nome}.dat

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

te=` echo "scale=10;${te} + ${dte} "|bc -l `
te1=` echo "scale=10;${te1} + ${dte1} "|bc -l `

done

j=` expr ${j} + 1 `

z=` echo "scale=10;${z} + ${dzm} "|bc -l `
z1=` echo "scale=10;${z1} + ${dzm} "|bc -l `
te=` echo "scale=10;0.0000"|bc -l `
te1=` echo "scale=10;${dte}/3"|bc -l `

done

j=1
while [ ${j} -le ${m1} ]
do

l=1
p=0
while [ ${l} -le ${n1} ]
do

xa=` echo "scale=10; ${tx} + ${raa}*c(${tea})"|bc -l `
ya=` echo "scale=10;${raa}*s(${tea})"|bc -l `
za1=` echo "scale=10;${za1} - ((-1)^(${p}))*${dza} "|bc -l `
xa1=` echo "scale=10; ${tx} + ${raa}*c(${tea1})"|bc -l `
ya1=` echo "scale=10;${raa}*s(${tea1})"|bc -l `
za=` echo "scale=10;${za} + ((-1)^(${p}))*${dza} "|bc -l `

echo "${at1} ${xa} 0 ${ya} 0 ${za1} 0 " >> ${nome}.dat
echo "${at2} ${xa1} 0 ${ya1} 0 ${za} 0 " >> ${nome}.dat

l=` expr ${l} + 1 `
p=` expr ${p} + 1 `

tea=` echo "scale=10;${tea} + ${dtea} "|bc -l `
tea1=` echo "scale=10;${tea1} + ${dtea1} "|bc -l `

```

```

done

j=` expr ${j} + 1 `

za=` echo "scale=10;${za} + ${dzam} "|bc -l `
za1=` echo "scale=10;${za1} + ${dzam} "|bc -l `
tea=` echo "scale=10;0.0000"|bc -l `
tea1=` echo "scale=10;${dtea}/3"|bc -l `

done

rasmol -mopac ${nome}.dat

```

```

#!/bin/bash
#####
#####
#duplozig.sh – Shell para gerar nanotubos com duas paredes (doublewalls) na
#conformação zigzag
#Anápolis, 11/04/2011 – 15:00Hs v.02
#Mestrado em Ciências Moleculares - UEG
#Mestrando: Rogério José da Costa
#Orientador: Prof. Dr. José Divino dos Santos

#Exemplo de execução: duplozig.sh 4 10 2 2 1.80 Si C AM1 SINGLET 0 &

n=$1      #Número de unidades do tubo interno
n1=$2     #Número de unidades do tubo externo
m=$3     #Número de níveis do tubo interno
m1=$4    #Número de níveis do tubo externo
dxy=$5   #Distância de ligação
at1=$6   #Um tipo de átomo
at2=$7   #Outro tipo de átomo
metodo=$8 #Método Semi-empírico utilizado Ex: AM1, MNDO, PM3, ...
multi=$9 #Multiplicidade ex: SINGLET, DOUBLET, TRIPLET, QUARTET
shift;shift;shift;shift;shift;shift;shift;shift;shift;
carga=$1  #Carga - ex:-2,-1,0,+1,+2,...

nome=zigdouble-${n}-${n1}-${m}-${m1}-${dxy}-${at1}${at2}-${metodo}-${multi}-c${
{carga}

echo " ${metodo} OSCF PL DEBUG PREC T=1999999 GEO-OK + " > ${nome}.dat
echo " SHIFT=1000 DUMP=250000 ${multi} CHARGE=${carga} " >> ${nome}.dat
echo " ${nome} " >> ${nome}.dat
echo " " >> ${nome}.dat

pi=` echo "scale=10;4*a(1)"|bc -l `
d=` echo "scale=10;2*${dxy}*c(${pi}/6)"|bc -l `
te=` echo "scale=10;0.0000"|bc -l `          #angulo inicial do parte de baixo do
zigzag
te1=` echo "scale=10;0.0000"|bc -l `

```

```

tea=` echo "scale=10;${pi}/${n}"|bc -l `      #angulo inicial do parte de cima do
zigzag
teb=` echo "scale=10;${pi}/${n1}"|bc -l `      #angulo inicial do parte de cima do
zigzag
dte=` echo "scale=10;2*${pi}/${n}"|bc -l `
dte1=` echo "scale=10;2*${pi}/${n1}"|bc -l `
dtea=` echo "scale=10;2*${pi}/${n}"|bc -l `
dteb=` echo "scale=10;2*${pi}/${n1}"|bc -l `
alfa=` echo "scale=10;${pi}/${n}"|bc -l `      #angulo oscilacao
alfa1=` echo "scale=10;${pi}/${n1}"|bc -l `    #angulo oscilacao
ra=` echo "scale=10;${d}/sqrt(2 - 2*c(${dte}))"|bc -l `
ra1=` echo "scale=10;${d}/sqrt(2 - 2*c(${dte1}))"|bc -l `
z=0.000
z1=0.000
za=` echo "scale=10;${dxy}*s(${pi}/6)"|bc -l `
zb=` echo "scale=10;${dxy}*s(${pi}/6)"|bc -l `
dz=` echo "scale=10;${dxy} + ${dxy}*s(${pi}/6)"|bc -l `
dz1=` echo "scale=10;${dxy} + ${dxy}*s(${pi}/6)"|bc -l `
dza=` echo "scale=10;${dxy} + ${dxy}*s(${pi}/6)"|bc -l `
dzb=` echo "scale=10;${dxy} + ${dxy}*s(${pi}/6)"|bc -l `
tx=` echo "scale=10;-${ra}*c(${te})"|bc -l `
tx1=` echo "scale=10;-${ra}*c(${te1})"|bc -l `

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

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

        x=` echo "scale=10;${tx} + ${ra}*c(${te})"|bc -l `
        y=` echo "scale=10;${ra}*s(${te})"|bc -l `
        z=` echo "scale=10;${z}"|bc -l `
        xa=` echo "scale=10;${tx} + ${ra}*c(${tea})"|bc -l `
        ya=` echo "scale=10;${ra}*s(${tea})"|bc -l `
        za=` echo "scale=10;${za}"|bc -l `

        echo "${at1} ${x} 0 ${y} 0 ${z} 0" >> ${nome}.dat
        echo "${at2} ${xa} 0 ${ya} 0 ${za} 0" >> ${nome}.dat
        echo "${at1} ${x} 0 ${y} 0 ${z} 0" >> ${nano}.dat
        echo "${at2} ${xa} 0 ${ya} 0 ${za} 0" >> ${nano}.dat

        i=` expr ${i} + 1 `

        te=` echo "scale=10;${te} + ${dte}"|bc -l `
        tea=` echo "scale=10;${tea} + ${dte}"|bc -l `

```

```

done

j=`expr $j + 1 `

z=`echo "scale=10;${z} + ${dz}"|bc -l `
za=`echo "scale=10;${za} + ${dza}"|bc -l `
te=`echo "scale=10;${te} + ((-1)^($j))*${alfa}"|bc -l `
tea=`echo "scale=10;${tea} + ((-1)^($j))*${alfa}"|bc -l `

done

j=1
while [ $j -le $m1 ]
do

    k=1
    while [ $k -le $n1 ]
    do

        x1=`echo "scale=10;${tx1} + ${ra1}*c(${te1})"|bc -l `
        y1=`echo "scale=10;${ra1}*s(${te1})"|bc -l `
        z1=`echo "scale=10;${z1}"|bc -l `
        xb=`echo "scale=10;${tx1} + ${ra1}*c(${teb})"|bc -l `
        yb=`echo "scale=10;${ra1}*s(${teb})"|bc -l `
        zb=`echo "scale=10;${zb}"|bc -l `

        echo "${at1} ${x1} 0 ${y1} 0 ${z1} 0 " >> ${nome}.dat
        echo "${at2} ${xb} 0 ${yb} 0 ${zb} 0 " >> ${nome}.dat
        echo "${at1} ${x1} 0 ${y1} 0 ${z1} 0 " >> ${nano1}.dat
        echo "${at2} ${xb} 0 ${yb} 0 ${zb} 0 " >> ${nano1}.dat

        k=`expr $k + 1 `

        te1=`echo "scale=10;${te1} + ${dte1}"|bc -l `
        teb=`echo "scale=10;${teb} + ${dteb}"|bc -l `

    done

    j=`expr $j + 1 `

    z1=`echo "scale=10;${z1} + ${dz1}"|bc -l `
    zb=`echo "scale=10;${zb} + ${dzb}"|bc -l `
    te1=`echo "scale=10;${te1} + ((-1)^($j))*${alfa1}"|bc -l `
    teb=`echo "scale=10;${teb} + ((-1)^($j))*${alfa1}"|bc -l `

done
rasmol -mopac ${nome}.dat

```

```
#!/bin/bash
#LUMOHOMO.sh – Shell para coletar os HOMO-LUMO dos arquivos MOPAC
#Anápolis, 10/05/2011 v.01
#Mestrado em Ciências Moleculares - UEG
#Mestrando: Rogério José da Costa
#Orientador: Prof.Dr José Divino dos Santos
```

```
nome=$1
```

```
nlout=`wc -l ${nome}.out|awk '{print $1}'` #numero de linhas do .out
nldat=`wc -l ${nome}.dat|awk '{print $1}'` #numero de linhas do .dat
na=`expr ${nldat} - 4` #numero total dos dois tipos de atomos ex.SiC
nam=`expr ${na} / 2` #numero total da metade dos atomos
nam1=`expr ${nam} / 2` #numero total da metade da metade
nam2=`expr ${nam1} + 1` #numero total da metade mais um
linp=`grep -n "EIGENVALUES" ${nome}.out|cut -d: -f1`
linp1=`grep -n "NET ATOMIC" ${nome}.out|cut -d: -f1`
nae=`expr ${linp1} - 3`
head -${nae} ${nome}.out|tail -${nam} > temp
homo=`head -${nam1} temp|tail -1|awk '{print $8}'`
lumo=`head -${nam2} temp|tail -1|awk '{print $1}'`
echo ${lumo} - ${homo}|bc -l > ${nome}.LH
rm temp
```

APÊNDICE B – TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS E EVENTOS



Estabilidade de nanoestruturas multiwalls na forma $[\text{((XY)}_{n1}\text{)}_{n2}\text{)}_{n3}]_m$



UNESP - UFSCar



Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Costa, R.J.¹; Reis, M.V.¹; Santos, J. D.²; Martins, J. B. L.²; Longo, E.³ e C.A. Taft⁴

1 - UEG, Universidade Estadual de Goiás, GO, Brazil
 2 - UnB, Universidade de Brasília, DF, Brazil
 3 - UNESP, Universidade Paulista, Araraquara, SP, Brazil
 4 - CBPF, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, RJ, Brazil



Universidade de Brasília



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS

1 – Introdução

As pesquisas na área da nanotecnologia integram diferentes áreas do conhecimento e contribuem bastante para o avanço da ciência. A descoberta de novos materiais nesta escala e o desenvolvimento de dispositivos se baseiam na obtenção, caracterização e aplicação de modelos destas novas estruturas (1).

Os modelos de nanotubos na forma de multicamadas conhecidos como multiwalls (figura 1), com formas alotrópicas e morfológicas dos átomos, tem levado a novas descobertas de propriedades interessantes para serem aplicadas em áreas como a eletroeletrônica, a mecânica, a engenharia e a medicina (2).



Figure 1 – modelos de nanotubos com múltiplas camadas (MWNTs)

2 – Metodologia

Neste trabalho tem sido estudados modelos de nanotubos da forma XY com conformações ARMCHAIR e ZIGZAG, para combinações de SiC, CC e BN onde os valores de $n_1, n_2, n_3 = 6, 10, 14$ e $8, 14, 18$ respectivamente e $m = 3, 4, 5$. São utilizados métodos quânticos semi-empírico AM1 e ab-initio HF, DFT com bases 3-21G, 6-31G HUZINAGA para obtenção dos resultados e posteriores comparações das estabilidades destas estruturas com os resultados das energias, cargas, dipolos, densidades de cargas, |HOMO-LUMO|, DOS e a reatividade nas superfícies dos nanotubos participantes destas conformações.

3 – Resultados e discussões

Nos dois modelos de nanotubos multiwalls nas combinações de CC e BN e conformações zig-zig e Arm-Arm, a análise da energia apresenta uma curva decrescente ao longo das etapas de otimizações (figura 2). O GAP |HOMO-LUMO| mostra valores entre 5.5 e 8.5 E.V, uma característica de material semiconductor (figura 3).



Figura 2 - NTsMW[(((CC)n6)n6)m2 zig-zig



Figura 3 - NTsMW[(((BN)n10)n10)m2 Arm-Arm

4 - Conclusões

As distâncias médias das ligações, ângulos e torções dos modelos de nanotubos estudados serviram para analisar a estabilidade destas estruturas, uma vez que o número de unidades, níveis, tipos de átomos ou forma como estavam dispostos serviram para influenciar nos resultados alcançados.

Agradecimentos:

Referências

[1] Anita Oliver et al, 2008, Nanotechnology, 19, 505702
 [2] MORAES, Eduardo de. Modelo Teórico de Nanotubos de Óxido de Zinco. Dissertação
 [3] Umasankar Yogeswaran et al Analytical Biochemistry 365 (2007) 122–131




instituto nacional de ciência e tecnologia






Centro de Excelência

1º – Costa, R.J.; Santos, J.D.; Lopes, J.B.; Taft, C.A.; Vargas, M.R.; Longo, E. “Estabilidade de nanoestruturas multiwalls na forma $[\text{((XY)}_{n1}\text{)}_{n2}\text{)}_{n3}]_m$ ” – II SPNANO, 2010, Baurú-SP.



Encontro da
SBPMat
24 a 28
Outubro
Ouro Preto
2010




UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS


Multiwall nanotubes of SiC, CC, and BN

Costa, R.J.¹; Reis, M.V.¹; Santos, J. D.¹; Martins, J. B. L.²; Longo, E.³ e C.A. Taft⁴


1 - UEG, Universidade Estadual de Goiás, GO, Brazil
2 - UnB, Universidade de Brasília, DF, Brazil
3 - UNESP, Universidade Paulista, Araraquara, SP, Brazil
4 - CBPF, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, RJ, Brazil



UNESP - UFSCar



Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas



Universidade de Brasília

1 - Introduction

Multiwall structures of nanotubes with allotropic and morphological forms have introduced new properties, with applications in many technological areas such as electronics, physical chemistry and engineering [1]. Understanding the fundamental characteristics of these materials is important in order to develop new materials and devices [2].

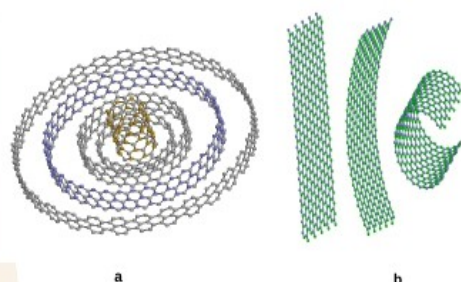


Figure 1 (a) MWNTs(n₁m₁@(n₂m₂@(n₃m₃)-Multiwall Nanotubes with armchair and zigzag conformations
(b) Curvature of the planes of BN, SiC and CC

2 - Metodologia

This work has been studied models of the form XY nanotubes with armchair and zigzag conformations, for the combinations of SiC, BN and CC where the values of n₁, n₂, n₃ = 6,10,14 and 8,14,18 respectively, and m=3,4,5. Quantum methods are used semi-empirical AM1 and ab-initio HF, DFT with 3-21G bases, 6-31G HUZINAGA to obtain the results and subsequent comparisons of the stabilities of these structures with the results of energies, charges, dipoles, charge densities, |HOMO-LUMO|, DOS and the reactivity of nanotubes on the surfaces of these conformations participants.

Referências
[1] Anita Oliver et al, 2008, Nanotechnology, 19, 505702
[2] MORAES, Eduardo de. Modelo Teórico de Nanotubos de Óxido de Zinco. Dissertação

3 - Results and discussion

Figures 2 and 3 show the results of the evolution of energy throughout the stages of optimization of MWNTs as [(BN)n₁n₂m] and [(CC)n₁n₂m] where the values of n₁=4, n₂=14, m=3, and n₁=4, n₂=12, m=4 with 108 atoms and 128 atoms respectively, in the conformations zig-zag and arm-arm. Figure 4 shows the MWNTs of BN and CC in the zig-zag conformations.

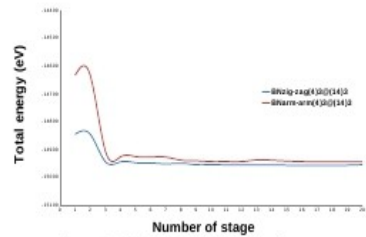


Figure 2 - MWNTs of BN zig-zag and arm-arm

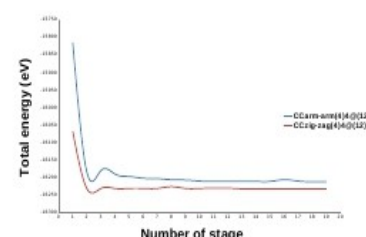


Figure 3 - MWNTs of CC zig-zag and arm-arm

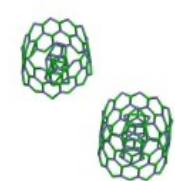






Figure 4 - MWNTs of BN and CC with zig-zag conformations

2^o – Costa, R.J.; Santos, J.D.; Lopes, J.B.; Taft, C.A.; Vargas, M.R.; Longo, E. “Multiwall nanotubes of SiC, CC and BN” – IX SBPMAT, 2010, Ouro Preto-MG.

XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica - SBQT 2011
Ouro Preto - MG, 20-23 Novembro de 2011
30 Anos SBQT

Estudo teórico de nanotubos Singlewalls e Multiwalls de SiC e BN com métodos Semi-empírico e Ab-Initio

Costa, R.J (PG), Santos, J.D (Dr), Martins, J.B.L (Dr), Taft, C.A (Dr), Longo, E (Dr), M.V (PG), Dr.

Key-words: Nanotubos, comparações, cálculos quânticos

A descoberta das nanoestruturas no final do século passado [1], [2] colaborou para o aumento nas pesquisas na área da nanociência, onde os estudos teóricos destas espécies podem contribuir para o entendimento dos mecanismos físico-químicos e também do comportamento destas estruturas em situações reais [3]. Os resultados destas pesquisas podem auxiliar na produção de materiais e dispositivos utilizados nas diversas áreas da sociedade como eletrônica, engenharia, aviação e indústrias têxteis [4].

Neste trabalho estão dispostos alguns resultados de cálculos mecânico-quântico com métodos semi-empíricos AM1, PM6 e Ab-Initio HF, DFT com bases 3-21G, 6-31G HUZINAGA de nanotubos de SiC e BN nas conformações ARMCHAIR e ZIGZAG formados por uma única camada, conhecidos como Singlewalls e com múltiplas camadas, também chamados de multiwalls (fig 1). Os dados coletados tais como energias, dipolos, densidade de carga, |HOMO – LUMO| e DOS (fig 2) poderão revelar informações importantes para auxiliar na compreensão destas estruturas desde sua formação individual, com uma única parede, até os múltiplos e em seguida poder comparar estes dados entre ambos.



Figure 1: Nanotubes Multiwalls of BN

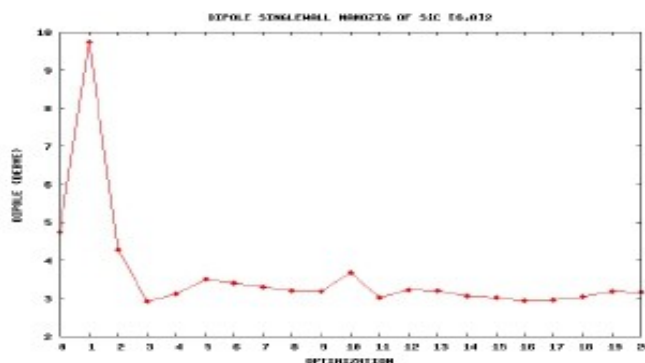


Figure 2: Dipole Nanotube zigzag of SiC

[1]Kroto, H.W. *et al*, 1985, buckminsterfullerene, *Nature*, v.318, p162-163

[2]Iijima, S. 1991, *Nature*, v.354, p. 56-58

[3]Tang, C.C. *et al*, 1999, Grown of SiC nanorods prepared by carbon nanotubes-confined reaction

[4]Leonardo, L.C. *et al*, 2009, Aplicação de nanotubos de TiO₂ na fotodegradação do corante verde, *31ª SBQ*.

e-mail:rogerquim@gmail.com; end.:Endereço: Br 153, nº 3.105,Fazenda Barreiro do Meio CEP: 75132-903 Caixa Postal: 459, Anápolis-Goiás

3º – Costa, B.J.; Santos, J.D.; Martins, J.B.L.; Taft, C.A.; Longo, E.; Vargas, M. “Estudo Teórico de Nanotubos *Singlewalls* e *Multiwalls* de SiC e BN com métodos Semi-empíricos e *Ab-Initio*” – XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica – SBQT, 2011, Ouro Preto – MG.



Stabilities of Double wall nanotubes of SiC and BN with the semi-empirical AM1 and Ab-Initio HF methods

Costa, R.J.¹, Santos, J.D.¹, Martins, J.B.L.², Taft, C.A.³, Reis, M.V.², Longo, E.⁴

1 Universidade Estadual de Goiás, UnUCET, GO, Brazil

2 Universidade de Brasília, Brazil

3 Centro Brasileira de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

4 Universidade Estadual Paulista - Araraquara, SP, Brazil

1 – Introduction

Since the Discovery of fullerenes in 1985 by Kroto and collaborators[1] and subsequently the multiwall nanotubes in 1991 by Iijima [2,3,5] (fig.1), the research in this area of nanotechnology has increased in the search for another materials that present physical chemical properties that are ideal for the production of devices, which can be used in many areas such as electronics, aviation, medicine and engineering among others [3] (fig.2). The theoretical study of these structures (fig.3) is important to explain the actual behaviour and the possibility to improve future products [4].

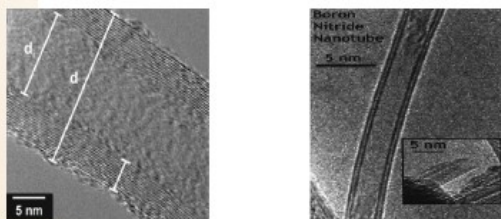


Fig. 1 -TEM of multi-walled Carbon nanotubes Fig. 2 -TEM of double-walled BN nanotubes

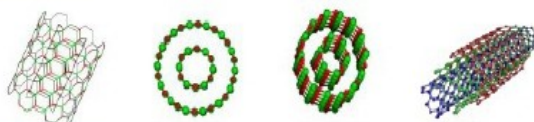


Figure 3 - Multiwalled models of nanotubes of SiC and BN

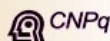
2 – Methodology

In this work we present some results of quantum calculations with multiwalls nanotubes of SiC and BN in the conformations ARMCHAIR and ZIGZAG, where the atoms are disposed in two walls, whereas one is within the other, known as doublewalls. We use semi-empirico-AM1, Ab-Initio HF and DFT with bases HUZINAGA 3-21G, 6-31G BASIS.

References:

- [1] Kroto, H.W. *et al*, 1985, buckminsterfullerene, Nature, v.318, p162-163
- [2] Iijima, S. 1991, Nature, v.354, p. 56-58
- [3] Joshi, R. *et al*, 2008, Formation of carbon nanotubes from a silicon carbide
- [4] Adhikari, K. *et al*, 2011, On the existence and stability of Double-walled SiC
- [5] Cumings, J. *et al*, 1999, Mass-production of boron nitride double-wall nanotubes and nanococoons.

Acknowledgments:



3 – Results and discussion

Through these results we search and analyze the stability of each structure for systematically collecting data such as variation of energies (fig. 4), dipoles, charge densities, charge, |HOMO – LUMO| (fig. 5), DOS and reactivity of these structures.

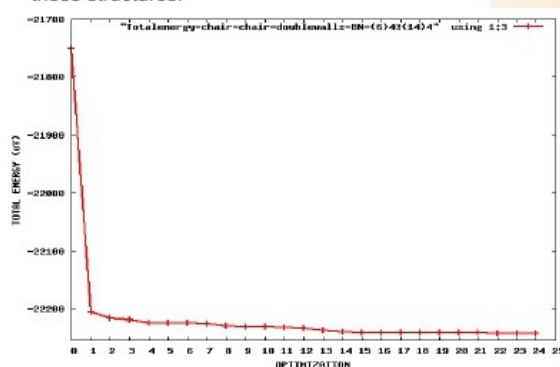


Fig. 4 – Total energy with evolution of optimization of double-walled BN nanotubes

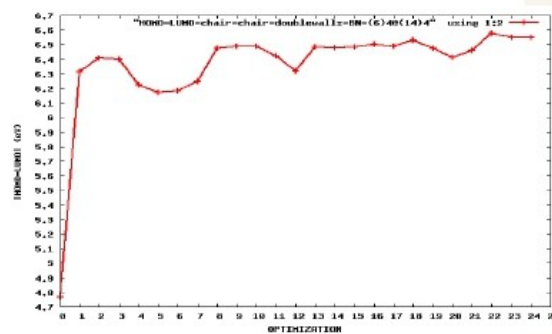


Fig. 5 – |HOMO-LUMO| with the optimization of double-walled BN nanotubes

4 - Conclusion

The results have shown that the structures tend to further stabilize with advancing stages of optimization. The final results can be compared with experimental data from literature and thus contribute to the progress in theoretical research in the field of nanotechnology.

Methodology in search of more stable structures of SiC and BN nanotubes using the semi-empirical AM1, B3LYP and Ab-Initio HF methods

Costa, R.J.¹, Santos, J.D.¹, Martins, J.B.L.², Longo, E.³, Reis, M.V.², Brito, G.¹, Borges, M.¹

¹Universidade Estadual de Goiás, UnUCET, GO, Brazil

²Universidade de Brasília, Brazil

³Universidade Estadual Paulista - Araraquara, SP, Brazil

The allotropic forms of carbon show that it is possible to form new structures from the spatial distribution of atoms in a particular molecule. The discovery of carbon nanotubes by Iijima and coworkers [1] initiated the search for new structures formed by atoms of the same species and also combination of different species [2] in the same place, thus forming a new nanoscale structures that order.

Theoretical studies are needed to understand the functioning of the mechanism of formation of these structures, their physico-chemical properties and helps in search for new materials and devices for use in several areas, such as aeronautics, automotive, production of new ceramics, nano-medicine, electronics and others.

This work presents some results of quantum-mechanical calculations with nanotubes Singlewalls of SiC and BN in the ARMCHAIR and ZIGZAG conformations (fig1), where the methodology seeks to achieve the most stable structures of lower energy and then make an analysis of the geometries. We used semi-empirical methods AM1, B3LYP and Ab-Initio-HF, DFT with HUZINAGA 3-21G, 6-31G BASIS, and these results are collected and then analyzed some parameters, such as the variation of energies (fig. 2), dipoles, charge densities, |HOMO - LUMO| and DOS.



Fig.1 Singlewall Nanotube zigzag

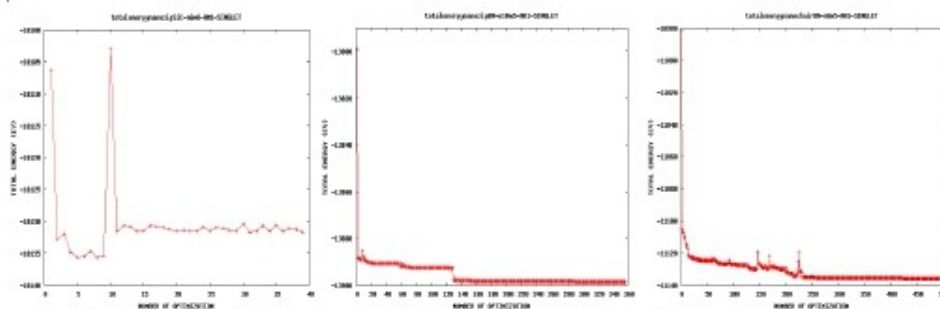


Fig. 2 Methodology in search of more stable structures of SiC and BN nanotubes

Keywords: Methodology, Singlewall, Nanotubes

[1] Iijima, S. 1991, Nature, v.354, p. 56-58

[2] Tang, C.C. *et al*, 1999, Grown of SiC nanorods prepared by carbon nanotubes-confined reaction

e-mail: rogerquim@gmail.com; *end.:*Endereço: Br 153, nº 3.105,Fazenda Barreiro do Meio CEP: 75132-903 Caixa Postal: 459, Anápolis-Goiás

5º – Costa, R.J.; Santos, J.D.; Lopes, J.B.; Longo, E.; Vargas, M.R.; Brito, G.S.; Oliveira, M.B. “**Methodology of more stable structures of SiC and BN nanotubes using the semi-empirical AM1, B3LYP and Ab-Initio HF methods**” – X SBPMAT, 2011, Gramado-RS.

Theoretical study of the interaction of gases on the surface of single-wall and double-wall SiC nanotubes

Costa, R.J.¹, Santos, J.D.¹, Martins, J.B.L.², Longo, E.³, Taft, C.A.⁴

¹UEG - Universidade Estadual de Goiás, UnUCET, GO, Brazil

²UNB - Universidade de Brasília - DF, Brazil

³UNESP-Universidade Estadual Paulista – Araraquara, SP, Brazil

⁴CBPF-Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – Rio de Janeiro, RJ, Brazil

Theoretical and experimental studies of the interactions of gases with the surfaces of nanotubes have motivated the search for chemical sensors for specific molecules of gases such as oxygen (O₂), carbon monoxide (CO) and ammonia (NH₃)^{1,2}. Experimental and theoretical data with single-wall and multi-wall nanotubes show that the chemical-physical properties may change when the tubes are exposed in the presence of these gases^{3,4}. In this work we present results of semi-empirical and ab-initio calculations of single-wall and double-wall silicon carbide (SiC) nanotubes in both the zigzag and armchair conformations. We also investigate these conformations in the presence of gases such as CO and O₂ (Fig. 1), in order to analyze HOMO-LUMO energies (Table 1 and Fig. 2) which may help us understand the physical-chemical properties of these materials.

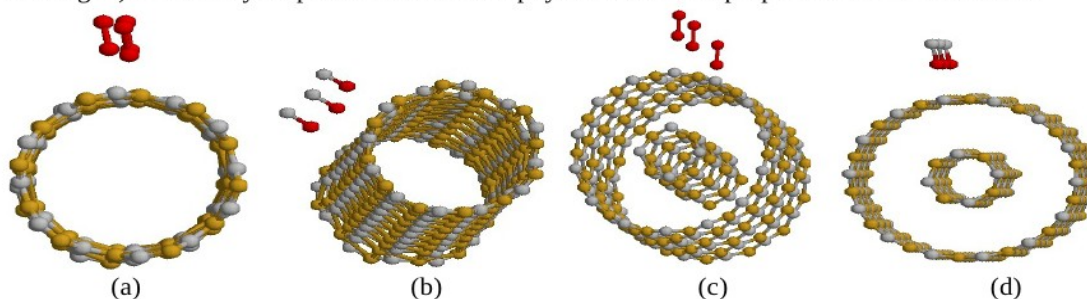


Figure 1. Interactions of O₂ and CO on the surface of single-wall (a) and (b) and double-wall (c) and (d) SiC nanotubes.

Table 1. Values of $|HOMO-LUMO|$ - (eV) of SiC nanotubes.

Nanotubes	HF		DFT
	AM1	6-31G	6-31G
s-SiC-(2,2) ₁₀	5,79	6,54	1,22
s-SiC-(3,3) ₁₀	5,92	7,13	1,72
s-SiC-(4,4) ₁₀	5,97	7,21	1,80
s-SiC-(5,5) ₁₀	5,92	7,17	1,98
s-SiC-(6,6) ₁₀	6,04	7,42	-

Keywords: Nanotubes, interaction, calculations.

Calculations with ab-initio DFT-6-31G methods

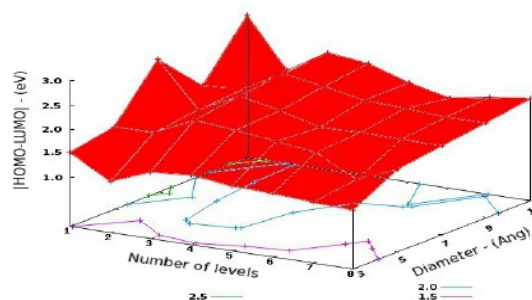


Figure 2. Graph $|HOMO-LUMO|$ X size and diameter of SiC nanotube

[1] M.D. Ganji, B. Ahaz, Comm. Theory Phys. 53 (2010) 742.






[2] P.G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, and A. Zettl, Science 287 (2000) 1801.

[3] V. Barone, J. Heyd, and G.E. Scuseria, Chem. Phys. Lett. 389 (2004) 289.

[4] J. Kong, N.R. Franklin, C.W. Zhou, S. Peng, K.J. Cho, and H.J. Dai, Science 287 (2000) 622.

e-mail:rogerquim@gmail.com; Br 153, n 3.105, CEP: 75132-903 CP 459, Anápolis-GO, Brazil.

6º – Costa, R.J.; Santos, J.D.; Lopes, J.B.; Taft, C.A.; Longo, E. “Theoretical study of the interaction of gases on the surface of single-wall and double-wall SiC nanotubes” – XI SBPMAT, 2012, Florianópolis, SC.

Theoretical study of single-wall and double-wall silicon carbide nanotubes

Costa, R. J.¹; Santos, J. D.²; Taft, C. A.³; Longo, E.³; Martins, J. B. L.⁴

¹UEG – Universidade Estadual de Goiás, UNUCET, GO, Brazil
²CBPF – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, RJ, Brazil
³UNESP – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, Brazil
⁴UNB – Universidade de Brasília, DF, Brazil

1 – Introduction

Nanostructures have been described as “novel materials” whose size is the principal point of interest. The study of nanoscale structures has contributed to new discoveries and advances in the field of nanotechnology. The applicability and understanding of properties has been interest in several areas of science. Two decades ago diamond and graphite were the only allotropes form of carbon. The discovery of fullerenes¹ and nanotubes² showed the possibility of synthesizing new allotropic forms. Silicon carbide nanotubes (SiCNTs) has electric conductivity, mechanical strength, thermal oxidates and may be used in devices such as optical sensors, electronics, fibers, composites between others³.

2 – Objective

Quantum-mechanical calculations in models of single-wall and double-wall SiCNTs. Analyzing properties such stability, distances bonds, charges of variation, |HOMO-LUMO| and DOS.

3 – Methodology

This work presents a theoretical study with SiCNTs formed by a single tube, known as single-wall (Figure 1 (a and b)) and by two concentric tubes called double-wall (c) by quantum-mechanical calculations using semi-empirical AM1 and MNDO methods, and ab initio HF and B3LYP methods with 3-21G and 6-31G basis functions.

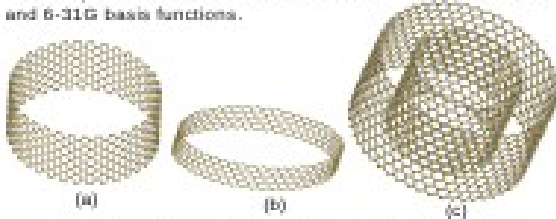


Figure 1 - Models of single-wall (a, b) and double-wall (c) SiCNTs

4- Results and discussion

According to Figure 2 energy variations shown that the values decreases with radial and vertical growth of nanotubes indicating increased stability for longer and wider models. There were variations among single-wall and double-wall SiCNTs where results show the possibility of synthesis of both structures (Table 1).

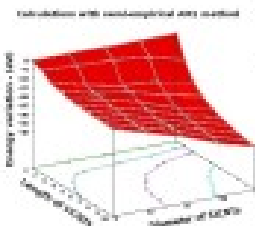


Figure 2 - Surface Energy by Length and Diameters of SiCNTs

Nanotubes	AE - eV
d-SiC-(2,2),-@-(4,4), s-SiC-(2,2), s-SiC-(4,4),	-9,03
d-SiC-(4,4),-@-(14,4), s-SiC-(4,4), s-SiC-(14,4),	3,53

The Figure 3 (a) show |HOMO-LUMO| variations with ab initio B3LYP/3-21G method where mean values indicating tendency for regions placed between insulating and semi-conductors materials. Through analysis of density of states (DOS) can observe the contributions of all orbitals in the valence and conduction bands as well as the region (HOMO-LUMO) as illustrated in (b).

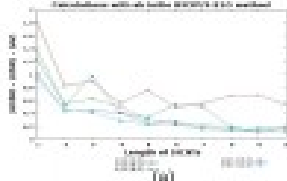
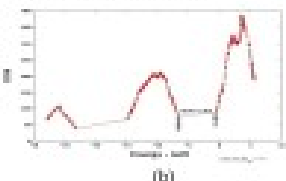



Figure 3 - |HOMO-LUMO| (a) and DOS (b) of single-wall SiCNTs




5 – Conclusion

These results may contribute to understanding of the properties of nanotubes formed by one and more concentric tubes as priorities regarding sizes, diameters, conformations, interactions between nanotubes and gases such as oxygen and carbon dioxide, doping by other chemical elements and creations defects.

6 – Reference

- [1] Ramekshani, M. Science and Technology, 4(6), 14-19 (2012).
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, Nature, 318 (1985).
- [3] S. Iijma, Nature, 354, 56-58 (1991).
- [4] R. Tenna, C. N. R. Rao. Phil. Trans. R. Soc. Lond. 362, 2099-2125 (2012).

Acknowledgements

7º – Costa, R. J.; Santos, J. D.; Taft, C. A.; Longo, E.; Martins, J. B. L. “Theoretical Study of single-wall and double-wall silicon carbide nanotubes” - XXXVIII QUITEL, 2012, Natal, RN.