UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

CLÁUDIO NATÁLIO LIMA

Estudo *ab initio* de nanotubos, com ênfase na adsorção e encapsulamento de átomos e moléculas

Suporte:

Manaus - AM
2021

CLÁUDIO NATÁLIO LIMA

Estudo *ab initio* de nanotubos, com ênfase na adsorção e encapsulamento de átomos e moléculas

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como quesito necessário para a obtenção do título de Doutor em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Profa. Dra. Angsula Ghosh.

Manaus - AM
Agosto, 2021

© *Todos os direitos autorais reservados.*

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Lima, Cláudio Natálio
L732e Estudo ab initio de nanotubos, com ênfase na adsorção e encapsulamento de átomos e moléculas / Cláudio Natálio Lima . 2021
130 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Angsula Ghosh
Tese (Física) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Teoria do Funcional de Densidade. 2. Nanotubo Nitreto de Boro. 3. Propriedades eletrônicas. 4. Density Functional Theory. 5. Boron Nitride Nanotube. I. Ghosh, Angsula. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

CLÁUDIO NATÁLIO LIMA

Estudo *ab initio* de nanotubos, com ênfase na adsorção e encapsulamento de átomos e moléculas

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como quesito necessário para a obtenção do título de Doutor em Física. avaliada pela Comissão Julgadora composta pelos membros:

COMISSÃO JULGADORA

Profa. Dra. Angsula Ghosh	Presidente – UFAM
Prof. Dr. Hidembergue Frota	Membro – UFAM
Prof. Dr. Fidel Guerrero Zayas	Membro – UFAM
Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira da Silva	Membro – USP
Prof. Dr. Rogério José Baierle	Membro – UFSM

Profa. Dra. Angsula Ghosh _____

Prof. Dr. Hidembergue Frota _____

Prof. Dr. Fidel Guerrero Zayas _____

Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira da Silva _____

Prof. Dr. Rogério José Baierle _____

Aprovado em 14 de setembro de 2021.
Local da defesa: Plataforma virtual de comunicação (Google Meet) - Manaus.

Viver é uma viagem extraordinária!

Agradecimentos

Durante o trajeto do curso de doutorado, muitas pessoas, de forma direta ou indireta, contribuíram para a minha formação e para a conquista desta tese. As poucas palavras de agradecimento que serão ditas aqui não exprimem a enorme gratidão que tenho a todos.

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado saúde, força e ânimo para começar e concluir o curso de doutorado. Deus, obrigado por ser meu Senhor e amigo nos bons e maus momentos da minha vida.

À Profa. Dra. Angsula Ghosh, quero expressar minha gratidão pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pela parceria, pela orientação e dedicação na transmissão do conhecimento durante todas as etapas desta tese. Por incentivar e possibilitar meu crescimento profissional e acadêmico. E, principalmente, pelos inúmeros conselhos em relação à conduta do pesquisador diante da sociedade e da comunidade acadêmica.

Ao Prof. Dr. Hidembergue Ordozgoith da Frota, por acreditar na potencialidade desta tese. Seu apoio foi fundamental para a continuação e conclusão deste trabalho. Serei eternamente grato.

Ao Prof. Dr. Cícero Mota e Prof. Dr.Puspitapallab Chaudhuri por toda dedicação em manter o Laboratório de Modelagem e Simulação Computacional (LMSC) da UFAM em pleno funcionamento, e pelo comprometimento em atender as nossas demandas.

Aos amigos e colegas da pós-graduação, Adriano Carolino, Cassio Maciel, Cleverton Dias, Douglas Gonçalves, Edieliton Silva, Henrique Pecinatto, Joziano Rony de Miranda, Lilian Rodrigues, Luã Costa, Nahuel Arenillas, Marcos Vinicius, Ozéias Picanço, Roberta Bernadino, Salomão Costa e Thainnar Sales.

À CAPES pelo apoio financeiro. À FAPEAM e ao CNPQ pelo suporte financeiro ao PPGFIS/UFAM, que beneficia os discentes do programa.

À UFAM pela infraestrutura.

Aos meus pais Raimundo Natálio e Graciete Ferreira, por sempre me incentivarem e apoiarem nas horas difíceis. Agradeço aos meus irmãos Genivaldo e Edinalza pelas contantes orações.

Em especial, agradeço aos meus dois filhos, Hugo e Gustavo, por entenderem a minha ausência, pelo carinho e amor, por fazerem memorável o pouco tempo que estivemos juntos.

A todos, minha eterna gratidão!

Resumo

Nesta tese são realizados cálculos *ab initio*, com o formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), para investigar as propriedades eletrônicas e ópticas, e as estabilidades estrutural e energética de vários sistemas nanotubulares de quiralidade *zig-zag* (5,0) e *armchair* (5,5). Em primeiro lugar, os protótipos nanotubulares de parede única CB, CN e BN de configurações *zig-zag* e *armchair* são consideradas para determinar a estabilidade energética dos sistemas e calcular suas propriedades eletrônicas e estruturais. A identificação da natureza semicondutora dos nanotubos BNNT nos inspirou a realizar adsorção do átomo de hidrogênio e molécula diatômica (H_2, O_2, N_2, CO, NO) e triatômica (CO_2, NO_2) em suas versões *zig-zag* e *armchair*. No proximo momento, estudamos o encapsulamento do átomo e moléculas supracitados nas versões (9,0) e (5,5). Os cálculos DFT forneceram dados sobre a estabilidade energética, densidade de estados (DOS), estrutura de bandas e viabilizou os cálculos das propriedades de transporte e óptica. Foram analisados três tipos de nanotubos nas versões *zig-zag* e *armchair* constituídos com carbono-boro (CBNT), carbono-nitrogênio (CNNT) e boro-nitrogênio (BNNT). O estudo acima nos permite entender o impacto do diâmetro e da quiralidade na energia de ligação, na estabilidade estrutural, e nas propriedade eletrônicas dos protótipos nanotubulares. Os resultados mostram que todos CBNTs são de característica metálica, independentemente da quiralidade, enquanto o aspecto metálico é predominante no CNNT. Os resultados evidenciam que os BNNTs possuem propriedades semicondutoras com pequeno *gap* de energia no nível de Fermi para $n \geq 5$. Todos os nanotubos apresentam-se mais estáveis, estruturalmente e energeticamente, para as estruturas com maiores diâmetro. As adsorções de átomo e moléculas, mencionadas anteriormente, foram feitas no sitio do nitrogênio e do boro do nanotubo. Examinamos os resultados dos parâmetros estruturais, energias de ligação e comprimentos de ligação intramolecular das adsorções, onde todas as estruturas demonstraram estabilidade. Os *gaps* das bandas foram analisados para compreender as propriedades de adsorção dos complexos. Além disso, estruturas de banda de densidade de estados (DOS) e contagens de transferência de densidade de carga também são realizados. Entre todas os adsorbatos, a adsorção do átomo de hidrogênio em ambas as versões dos BNNT demonstra a maior estabilidade. As adsorções afetaram o *gap*, como observado nas estruturas de bandas, nas densidade de estados e na transmitância quântica. O encapsulamento do átomo e moléculas, mencionado acima, em BNNTs (5,5) e (9,0), também apresentaram estabilidade estrutural. Os resultados mostram que o composto NO_2-BNNT é o mais estável dentre todas as moléculas encapsulados. Quando o BNNT confina o átomo de hidrogênio e as moléculas O_2, NO e NO_2, ele passa por uma transição do estado semicondutor para metálico. Essa transição é mostrada nas estruturas de bandas, na densidade de estados e transmitância quântica, onde o *gap* de energia no nível de Fermi é modificado. Verificamos também a transferência de cargas entre BNNTs e o átamo/moléculas nas adsorções e no encapsulamentos. As propriedades ópticas dos sistemas foram abordadas por meio da determinação da função dielétrica.

Palavras-chave: **Teoria do Funcional de Densidade. Nanotubo Nitreto de Boro. Propriedades eletrônicas.**

Abstract

In this thesis, ab initio calculations are performed using the Density Functional Theory (DFT) formalism, to investigate the electronic, optical, structural and energetics of various nanotubular systems. Firstly, the single-walled nanotubular prototypes CB, CN and BN of zig-zag and armchair configurations are considered to determine the energetic stability of the systems and also their electronic structural properties. The identification of the semiconductor nature of the BN nanotubes inspired us to perform adsorptions of the hydrogen atom and various diatomic (H_2, O_2, N_2, CO, NO) and triatomic (CO_2 , NO_2) molecules in their zig-zag and armchair versions. Finally, we study the encapsulation of the above agents in the (9.0) and (5.5) versions. The DFT calculations provided data on the energetic stability, density of states (DOS), band structure and enabled calculations of transport and optical properties. We analyzed three types of nanotubes in the zig-zag and armchair configurations, consisting of carbon-boron (CBNT), carbon-nitrogen (CNNT) and boron-nitrogen (BNNT). The above study enables us to understand the impact of diameter and chirality on the binding energy or the structural stability, the electronic property of the nanotubular prototypes. The results show that all CBNTs have a metallic characteristic independent of the chirality, while the metallic aspect is predominant in CNNT. The results show that BNNTs have semiconductor properties with small energy gap at the Fermi level for $n \geq 5$. All large diameter nanotubes are more stable structurally and energetically. The adsorptions of the atoms and molecules as discussed above on the surface of the zigzag and the armchair boron-nitrogen nanotubes were considered both at the nitrogen and boron sites of the nanotubes. The structural parameters, binding energies, intramolecular bond-lengths of the structures demonstrated stability. The band gaps are analyzed to understand the adsorption properties of the complexes. Furthermore, density of states (DOS) band structures and charge-density transfer calculations are also performed. Among all adsorbates, the hydrogen atom adsorption on both versions of SBNNT demonstrates the greatest stability. The adsorptions affected the gap which could be observed in the band structure in the density of states and in the quantum transmittance calculations. The encapsulation of the above atoms and molecules in (5,5) and (9,0) BNNTs also demonstrated stable structures. The results show that NO_2-SBNNT is the most stable among all the encapsulated agents. When BNNT confine the hydrogen atom and the O_2, NO and NO_2 molecules, they undergo a transition from the semiconductor to the metallic state. This transition is exhibited in band structures, DOS and quantum transmittance, where the energy gap at the Fermi level is modified. We also verified the charge transfer between SBNNTs and the atoms/molecules in adsorptions and encapsulations. The optical properties of the systems have been addressed through dielectric function calculation.

Keywords: **Density Functional Theory. Hubbard Interaction. Boron Nitride Nanotube. Electronic Properties.**

Lista de Figuras

2.1 Classificação de nanotubo de carbono. 7

2.2 Estrutura hexagonal e nanatubos de nitreto de boro 7

2.3 Modelo esquemático que mostra como gerar CNTs e IBNNTs. 8

2.4 Modelo esquemático de uma folha hexagonal de grafeno para gerar diferentes tipos de nanotubos de carbono com propriedadess eletrônicas metálica ou semicondutora. 10

3.1 Diagrama esquemático do processo para encontrar as soluções autoconsistente da equação (3.21) de Kohn-Sham. 25

3.2 Modelo esquemático de material condutor. 26

3.3 Condutor (C) conectado entre as às derivações semi-infinitas L e R. 28

4.1 Modelos de arranjos estruturais de monocamadas semelhante ao grafeno composto por boro e nitrogênio: (a) CN, (b) CB e (c) BN. 32

4.2 Os modelos estruturais representativos dos nanotubos: (a) CNNT, (b) CBNT e (c) BNNT. Lado direito estrutura *zig-zag* (5,0) e lado esquerdo estrutura *armchair* (5,5). 33

4.3 Estruturas da banda do CBNT de quiralidade *armchair* para diferentes diâmetros. A geometria dos nanotubos é exibida nas figuras. 36

4.4 Estruturas da banda o CBNT na versão *zig-zag* para diferentes diâmetros. A geometria dos nanotubos é indicada nas figuras. 36

4.5 Estruturas da banda do CNNT de helicidade *armchair* para diferentes diâmetros. A geometria dos nanotubos é mostrada nas figuras. 37

4.6 Estruturas da banda do CNNT de geometria *zig-zag* para diferentes diâmetros. A geometria dos nanotubos é assinalada nas figuras. 37

4.7 Estruturas da banda do BNNT quiralidade *armchair* para diferentes diâmetros. A geometria dos nanotubos é apresentada nas figuras. 38

4.8 Estruturas da banda do BNNT na versão *zig-zag* para diferentes diâmetros. A geometria dos nanotubos é expressa nas figuras. 38

4.9 Densidade de estados (estados/eV) do BNNT de quiralidade *armchair* para diferentes diâmetro. A quiralidade dos nanotubos é mostrada nas figuras. . 40

4.10 Densidade de estados (estados/eV) do BNNT de helicidade *zig-zag* para diferentes diâmetro. A quiralidade dos nanotubos é exibida nas figuras. . . 41

4.11 Corrente em função da tensão para nanotubos *armchair* (2,2) preto, (3,3) vermelho, (4,4) azul, (5,5) verde, (6,6) magenta, (7,7)laranja, (8,8) marinho e (9,9) vinho. Em (a) BNNT, (c) CBNT e (e) CNNT. Para nanotubos em *zig-zag* (3,0) preto, (4,0) vermelho, (5,0) azul, (6,0) verde, (7,0) marinho, (8,0) laranja e (9,0) vinho. Em (b) BNNT, (d) CBNT e (f) CNNT. Nos gráficos não estão plotados as quiralidades do CNNT (2,2), (3,0) e (3,3). . 42

5.1 Estruturas relaxadas das configurações com os adsorbatos H, H_2, N_2 e O_2 próximos ao átomo N (a-d) e próximos ao átomo B (e-h) do BNNT(5,0). . 45

5.2 Estruturas relaxadas das configurações com os adsorbatos CO, NO, CO_2 e NO_2 próximos ao átomo N (a-d) e próximos ao átomo B (e-h) do BNNT(5,0). 45

5.3 Estruturas relaxadas das configurações com os adsorbatos H, H_2, N_2 e O_2 próximos ao átomo N (a-d) e próximos ao átomo B (e-h) do BNNT(5,5). . 46

5.4 Estruturas relaxadas das configurações com os adsorbatos CO, NO, CO_2 e NO_2 próximos ao átomo N (a-d) e próximos ao átomo B (e-h) do BNNT(5,5). 46

5.5 Densidade de estados total (estados/eV) da célula unitária do BNNT puro (a) *zig-zag* (5,0) e (b) *armchair* (5,5). 50

5.6 Densidade de estados (estados/eV) da célula unitária de X-BNNT(5,0) para vários X: (a) $H-N$, (b) H_2-N, (c) N_2-N, (d) O_2-N, (e) $H-B$, (f) H_2-B, (g) N_2-B e (h) O_2-B. 51

5.7 Densidade total de estados (estados/eV) da célula unitária de X-BNNT(5,0) para vários X: (a) $CO-N$, (b) $NO-N$, (c) CO_2-N, (d) NO_2-N, (e) $CO-B$, (f) $NO-B$, (g) CO_2-B e (h) NO_2-B. 51

5.8 Densidade de estados total (estados/eV) da célula unitária de X-BNNT(5,5) para vários X: (a) $H-N$, (b) H_2-N, (c) N_2-N, (d) O_2-N, (e) $H-B$, (f) H_2-B, (g) N_2-B e (h) O_2-B. 52

5.9 Densidade de estados total (estados/eV) da célula unitária de X-BNNT(5,5) para vários X: (a) $CO-N$, (b) $NO-N$, (c) CO_2-N, (d) NO_2-N, (e) $CO-B$, (f) $NO-B$, (g) CO_2-B e (h) NO_2-B. 52

5.10 Mudança nos valores de energia de Fermi dos complexos X-BNNT para (a) (5,0) com adsorção através do átomo N (□) e átomo B (■) e (b) (5,5) com adsorção através do átomo de N (□) e átomo B (■) em comparação com os valores da energia de Fermi. 53

5.11 Estruturas de banda do BNNT puros (a) (5,0) (b) (5,5) . O nível de Fermi é indicado pela linha vermelha tracejada. 54

5.12 Estruturas de banda de X-BNNT(5,0) para vários X: (a) $H-N$, (b) $H-B$, (c) H_2-N, (d) H_2-B, (e) N_2-N, (f) N_2-B (g) O_2-N e (d) O_2-B. O nível de Fermi é indicado pela linha vermelha tracejada. 55

5.13 Estruturas de banda de X-BNNT(5,0) para vários X: (a) $CO-N$, (b) $CO-B$, (c) $NO-N$, (d) $NO-B$, (e) CO_2-N, (f) CO_2-B, (g) NO_2-N e (d) NO_2-B. O nível de Fermi é indicado pela linha vermelha tracejada. 55

5.14 Estruturas de banda de X-BNNT(5,5) para vários X: (a) $H-N$, (b) $H-B$, (c) H_2-N, (d) H_2-B, (e) N_2-N, (f) N_2-B, (g) O_2-N e (d) O_2-B. O nível de Fermi é indicado pela linha vermelha tracejada. 56

5.15 Estruturas de banda de X-BNNT(5,0) para vários X: (a) $CO-N$, (b) $CO-B$, (c) $NO-N$, (d) $NO-B$, (e) CO_2-N, (f) CO_2-B, (g) NO_2-N e (d) NO_2-B. O nível de Fermi é indicado pela linha vermelha tracejada. 56

5.16 Corrente em função da Tensão no BNNT(5,0) puro (preto) e X-BNNT(5,0) para vários adsorbatos X: (a) $(H-N)$ roxo, (H_2-N) vermelho, (N_2-N) verde, (O_2-N) azul; (b) $(H-B)$ roxo, (H_2-B) vermelho, (N_2-B) verde, (O_2-B) azul; (c) $(CO-N)$ roxo, $(NO-N)$ vermelho, (CO_2-N) verde, (NO_2-N) azul; (d) $(CO-B)$ roxa, $(NO-B)$ vermelho, (CO_2-B) verde, (NO_2-B) azul. 58

5.17 Corrente em função da Tensão no BNNT(5,5) puro (preto) e X-BNNT(5,5) para vários adsorbatos X: (a) $(H-N)$ roxo, (H_2-N) vermelho, (N_2-N) verde, (O_2-N) azul; (b) $(H-B)$ roxo, (H_2-B) vermelho, (N_2-B) verde, (O_2-B) azul; (c) $(CO-N)$ roxo, $(NO-N)$ vermelho, (CO_2-N) verde, (NO_2-N) azul; (d) $(CO-B)$ roxa, $(NO-B)$ vermelho, (CO_2-B) verde, (NO_2-B) azul. 58

5.18 Componentes real e imaginária das constantes dielétricas em função da energia. Em (a) a componente real e em (b) a componente imaginária para o BNNT(5,0). Em (c) e (d) a parte real e parte imaginária para o BNNT(5,5), respectivamente. A polarizações paralela $(E\|z)$ e perpendicular $(E\perp z)$ ao eixo z estão representas preto e vermelho, respectivamente. 61

5.19 Constante dielétrica em função da energia dos complexos X-BNNT(5,0). A primeira (segunda) coluna estão as constantes dielétricas $R\varepsilon(\omega)$ $(Im\varepsilon(\omega))$ das moléculas H_2, N_2, CO e CO_2 adsorvidas no átomo N do BNNT(5,0). A terceira (quarta) coluna estão as componentes $R\varepsilon(\omega)$ $(Im\varepsilon(\omega))$ dos mesmos adsorbatos no átomo B em BNNT(5,0), exceto o $CO-B$. A primeira linha referente a molécula H_2, as posteriores são dos demais adsorbatos N_2, CO e CO_2, nessa ordem. A polarização paralela $(E\|z)$ está representada pela linha preta ae perpendicular $(E\perp z)$ pela linha vermelha. 61

5.20 Constante dielétrica em função da energia dos complexos X-BNNT(5,5). A primeira (segunda) coluna são as constantes dielétricas $R\varepsilon(\omega)$ ($Im\varepsilon(\omega)$) das moléculas H_2, N_2 e CO_2 adsorvidas no átomo N do BNNT(5,5); na terceia (quarta) coluna estão as componentes $R\varepsilon(\omega)$ ($Im\varepsilon(\omega)$) dos mesmo adsorbatos e CO no átomo B em BNNT(5,5). A primeira linha -e referente à molécula H_2 e as posteriores são referentes aos demais adsorbatos N_2, CO e CO_2, nessa ordem. A polarização paralela ($E\|z$) está representada pela linha preta e a perpendicular ($E\perp z$) pela linha vermelha. 62

6.1 Estruturas relaxadas com X átomo/molécula encapsulado em BNNT *zig-zag* (9,0) formando os compostos X-BNNT(9,0). (a) átomo H, (b) H_2, (c) N_2, (d) O_2, (e) CO, (f) NO, (g) CO_2 e (h) NO_2. 65

6.2 Estruturas relaxadas com X átomo/molécula encapsulado em BNNT *zig-zag* (5,5) formando os compostos X-BNNT(5,5). (a) átomo H, (b) H_2, (c) N_2, (d) O_2, (e) CO, (f) NO, (g) CO_2 e (h) NO_2. 65

6.3 Densidade total de estados (estados/eV) da supercélula unitária do BNNT puro: (a) (9,0) e (b) (5,5). 68

6.4 Densidade total de estados (estados/eV) dos complexos X-BNNT(9,0), com BNNT *zig-zag* (9,0) encapsulando X (átomo/moleculas): (a) H, (b) H_2, (c) N_2, (d) O_2, (e) CO, (f) NO, (g) CO_2 e (f) NO_2. 68

6.5 Densidade total de estados (estados/eV) dos complexos X-BNNT(5,5), com BNNT *armchair* (5,5) encapsulando X (átomo/moleculas): (a) H, (b) H_2, (c) N_2, (d) O_2, (e) CO, (f) NO, (g) CO_2 e (f) NO_2. 69

6.6 Estruturas de banda do BNNT *zig-zag* (9,0) em (a) e (b) *armchair* (5,5) puros. O nível de Fermi é indicado pela linha vermelha tracejada. 70

6.7 Estruturas de banda da conformação X-BNNT(9,0) encapsulada para vários X: (a) H, (b) H_2, (c) N_2, (d) O_2, (e) CO, (f) NO, (g) CO_2 e (f) NO_2. O nível de Fermi é indicado pela linha tracejada vermelha. 70

6.8 Estruturas de banda da conformação X-BNNT(5,5) encapsulada para vários X: (a) H, (b) H_2, (c) N_2, (d) O_2, (e) CO, (f) NO, (g) CO_2 e (f) NO_2. O nível de Fermi é indicado pela linha tracejada vermelha. 71

6.9 Corrente em função da tensão complexos encapsulado X-BNNT(9,0) e (5,5), com X (átomo/moléculas). Para o X-BNNT(9,0): (a) H (roxo), H_2 (vermelho), N_2(verde) e O_2 (azul); (b) CO (amarelo), NO (cinza), CO_2 (laranja), NO_2 (ciano). Para o X-BNNT(5,5): (c) H (roxo), H_2 (vermelho), N_2(verde) e O_2 (azul); (d) CO (amarelo), NO (cinza), CO_2 (laranja), NO_2 (ciano). 73

6.10 Constante dielétrica em fução da energia para o BNNT(9,0) e BNNT(5,5) puros e para os sistemas X-BNNT(9,0) X-BNNT(5,5), com X (H_2, N_2, CO e CO_2). As constantes dielétricas com a polarização perpendicular ($E \perp z$) ao eixo do nanotubo são representadas por linhas vermelhas e com a polarização paralela ($E \| z$) por linha preta. A primeira e segunda colunas pertencem ao arranjo (9,0) e terceira e quarta colunas ao sistema (5,5). A primeira linha corresponde aos BNNT(9,0) e BNNT(5,5) puros. A primeira linha das duas colunas da esquerda (direita) corresponde ao BNNT(9,0)[(5,5)]; a segunda linha das duas colunas da esquerda (direita) corresponde ao H_2-BNNT(9,0)[(5,5)]; a terceira linha das duas colunas da esquerda (direita) corresponde ao N_2-BNNT(9,0)[(5,5)]; a quarta linha das duas colunas da esquerda (direita) corresponde ao CO-BNNT(9,0)[(5,5)]; e a quinta linha das duas colunas da esquerda (direita) corresponde ao CO_2-BNNT(9,0)[(5,5)]. 75

A.1 Teste do parâmetro de corte da energia cinética (ecutwfc) de X-BNNT(5,0) para vários X: (a) $H-N$, (b) H_2-N, (c) N_2-N, (d) O_2-N, (e) $H-B$, (f) H_2-B, (g) N_2-B e (h) O_2-B. Orbital s em azul, p em vermelho e em preto o total (soma do orbital s e p). 97

A.2 Densidade de estados projetada por átomo (estados/eV) da célula unitária de X-BNNT (5,0) para vários X: (a) $H-N$, (b) $H-B$, (c) H_2-N, (d)H_2-B, (e) N_2-N, (f) N_2-B, (g) O_2-N e (h) O_2-B. Os átomos de boro (B cor de vinho), nitrogênio (N em azul), hidrogênio (H em verde) e oxigênio (O em laranja), em preto é o Pdos total (a soma da densidade de estado projetada de todos os átomos). 101

A.3 Densidade de estados projetada por átomo (estados/eV) da célula unitária de X-BNNT (5,0) para vários X: (a) $CO-N$, (b) $CO-B$, (c) $NO-N$, (d) $NO-B$, (e) CO_2-N, (f) CO_2-B, (g) NO_2-N e (h) NO_2-B. Os átomos de boro (B cor de vinho), nitrogênio (N em azul), carbono (C em verde) e oxigênio (O em laranja), em preto é o Pdos total (a soma da densidade de estado projetada de todos os átomos). 101

A.4 Densidade de estados projetada por átomo (estados/eV) da célula unitária de X-BNNT (5,5) para vários X: (a) $H-N$, (b) H_2-N, (c) N_2-N, (d) O_2-N, (e) $H-B$, (f) H_2-B, (g) N_2-B e (h) O_2-B. Os átomos de boro (B cor de vinho), nitrogênio (N em azul), hidrogênio (H em verde) e oxigênio (O em laranja), em preto é o Pdos total (a soma da densidade de estado projetada de todos os átomos). 102

A.5 Densidade de estados projetada por átomo (estados/eV) da célula unitária de X-BNNT (5,5) para vários X: (a) $CO-N$, (b) $CO-B$, (c) $NO-N$, (d) $NO-B$, (e) CO_2-N, (f) CO_2-B, (g) NO_2-N e (h) NO_2-B. Os átomos de boro (B cor de vinho), nitrogênio (N em azul), carbono (C em verde) e oxigênio (O em laranja), em preto é o Pdos total (a soma da densidade de estado projetada de todos os átomos). 102

A.6 Densidade total de estados (estados/eV) dos complexos X-BNNT (9,0), com BNNT *zig-zag* (9,0) encapsulando X (átomo/moleculas): (a) H, (b) H_2, (c) N_2, (d) O_2, (e) CO, (f) NO, (g) CO_2 e (f) NO_2. .Densidade de estados Por Orbital BNNT (9,0) 103

A.7 Densidade total de estados (estados/eV) dos complexos X-BNNT (5,5), com BNNT *armchair* (5,5) encapsulando X (átomo/moleculas): (a) H, (b) H_2, (c) N_2, (d) O_2, (e) CO, (f) NO, (g) CO_2 e (f) NO_2. .Densidade de estados Por Orbital BNNT (5,5) 103

A.8 Transmitância do BNNT puros (a) (5,0) (b) (5,5) . O nível de Fermi é tomado como zero da variação da energia. 104

A.9 Transmitância do X-BNNT (5,0) para vários X: (a) $H-N$, (b) $H-B$, (c) H_2-N, (d) H_2-B, (e) N_2-N, (f) N_2-B (g) O_2-N e (d) O_2-B. O nível de Fermi é tomado como zero da variação da energia. 105

A.10 Transmitância do X-BNNT (5,0) para vários X: (a) $CO-N$, (b) $CO-B$, (c) $NO-N$, (d) $NO-B$, (e) CO_2-N, (f) CO_2-B, (g) NO_2-N e (d) NO_2-B. O nível de Fermi é tomado como zero da variação da energia. . 105

A.11 Transmitância do X-BNNT (5,5) para vários X: (a) $H-N$, (b) $H-B$, (c) H_2-N, (d) H_2-B, (e) N_2-N, (f) N_2-B (g) O_2-N e (d) O_2-B. O nível de Fermi é tomado como zero da variação da energia. 106

A.12 Transmitância do X-BNNT (5,5) para vários X: (a) $CO-N$, (b) $CO-B$, (c) $NO-N$, (d) $NO-B$, (e) CO_2-N, (f) CO_2-B, (g) NO_2-N e (d) NO_2-B. O nível de Fermi é tomado como zero da variação da energia. . 106

A.13 Transmitância do BNNT puros (a)(9,0) e (5,5). O nível de Fermi e adotado no zero da variação da energia. 107

A.14 Transmitância dos complexos X-BNNT (9,0). Com BNNT *zig-zg* (9,0) encapsulando X (átomo/moleculas). Em: (a) H, (b) H_2, (c) N_2, (d) O_2, (e) CO, (f) NO, (g) CO_2 e (f) NO_2. 108

A.15 Transmitância dos complexos X-BNNT (5,5). Com BNNT *armchair* (5,5) encapsulando X (átomo/moleculas). Em: (a) H, (b) H_2, (c) N_2, (d) O_2, (e) CO, (f) NO, (g) CO_2 e (f) NO_2. 108

Lista de Tabelas

4.1 Comprimentos das ligações químicas em (Å) após o processo de otimização geométrica para o nanotubo CBNT. 34

4.2 Comprimentos das ligações químicas em (Å) após o processo de otimização geométrica para o nanotubo CNNT. 34

4.3 Comprimentos das ligações químicas em (Å) após o processo de otimização geométrica para o nanotubo BNNT. 35

4.4 *Gap* da banda em (eV) do BNNT na versão *armchair* e *zig-zag* 39

5.1 Distância de equilíbrio R_{X-BNNT} em (Å) de átomo/molécula próximo de BNNT, adsorvido no sítios N ou B. Energia de ligação E_b em (eV) do X-BNNT *zig-zag* (5,0) e *armchair* (5,5) e comprimento d de ligação entre os átomos das moléculas adsorvidas em (Å). 48

5.2 *Gap* das bandas em (eV) de X-BNNT, BNNT *zig-zag* (5,0) e *armchair* (5,5). 49

5.3 Transferência de carga em (e) de BNNT para moléculas adsorvidas. 57

5.4 Constante dielétrica estática com polarização perpendicular $(E\perp z)$ e paralelo $(E\|z)$ ao eixo do nanotubo. 60

6.1 Energia de estabilidade estrutural E_b (eV) dos compostos X-BNNT(5,0) (átomo/moléculas (X) encapsulados por BNNT *zig-zag* (5,0)). 66

6.2 Distância de equilíbrio mais próximos R_{X-BNNT} em (Å), isto é, entre átomo/molécula mais próximo de N ou B de BNNT. Energia de ligação E_b em (eV) dos modelos X-BNNT. Comprimento de ligação d_{x-y} dado em (Å) entre os átomo das moléculas encapsuladas, e por fim o *gap* da banda em (eV) dos complexos X-BNNT. 66

6.3 Transferência de carga em (e) e variação da energia de Fermi em (eV) de BNNT das moléculas encapsuladas. 72

6.4 Constantes dielétricas estáticas com polarizações perpendiculares $(E\perp z)$ e paralelas $(E\|z)$ ao eixo do tubo. 74

A.1 Parâmetros otimizados do arquivo de entrada do X-BNNT(5,0) formado da adsorção do H, H_2, N_2, O_2, CO, NO, CO_2 e NO_2 no BNNT(5,0): Índice de rede de Bravais (ibrav), parâmetro de rede (A) em Angstrom Å. Corte da energia cinética (ecutwfc) em (Ry) para as funções de onda. Corte da energia cinética ecutrho em (Ry) para a densidade de carga e potencial para pseudopotencial de conservação de norma. E k_x, k_x e k_x em (automático). 98

A.2 Parâmetros otimizados do arquivo de entrada do X-BNNT(5,5) formado da adsorção do H, H_2, N_2, O_2, CO, NO, CO_2 e NO_2 no BNNT(5,5): Índice de rede de Bravais (ibrav), parâmetro de rede (A) em Angstrom Å. Corte da energia cinética (ecutwfc) em (Ry) para as funções de onda. Corte da energia cinética ecutrho em (Ry) para a densidade de carga e potencial para pseudopotencial de conservação de norma. E k_x, k_x e k_x em (automático). 99

A.3 Parâmetros otimizados do arquivo de entrada do X-BNNT(9,0) formado do encapsulamento de H, H_2, N_2, O_2, CO, NO, CO_2 e NO_2 por BNNT(9,0): Índice de rede de Bravais (ibrav), parâmetro de rede (A) em Angstrom Å. Corte da energia cinética (ecutwfc) em (Ry) para as funções de onda. Corte da energia cinética ecutrho em (Ry) para a densidade de carga e potencial para pseudopotencial de conservação de norma. E k_x, k_x e k_x em (automático). 99

A.4 Parâmetros otimizados do arquivo de entrada do X-BNNT(5,5) formado do encapsulamento de H, H_2, N_2, O_2, CO, NO, CO_2 e NO_2 por BNNT(5,5): Índice de rede de Bravais (ibrav), parâmetro de rede (A) em Angstrom Å. Corte da energia cinética (ecutwfc) em (Ry) para as funções de onda. Corte da energia cinética ecutrho em (Ry) para a densidade de carga e potencial para pseudopotencial de conservação de norma. E k_x, k_x e k_x em (automático). 100

Lista de Abreviaturas

DFT - Teoria do Funcional de Densidade

BNNT - Nanotubo nitreto de boro semicondutor

CBNT - Nanotubo de carbono e boro

CNNT - Nanotubo de carbono e nitrogênio

CNT - Nanotubo de carbono

TEM - Microscopia Eletrônica de Transmissão

IBNNT - Nanotubo niterto de boro isolante

h-BN - Folha hexagonal de boro e nitrogênio

h-CC - Folha hexagonal de carbono

HK - Hohenberg-Kohn

KS - Kohn-Sham

HKS - Hohenberg-Kohn-Sham

Sumário

1 Introdução **1**

2 Nanotubos **3**

2.1 Perspectiva histórica do CNT e IBNNT 3

2.2 Classificação 6

2.3 Propriedades Eletrônicas 9

2.4 Métodos de síntese 11

2.4.1 Método de descarga de arco 11

2.4.2 Ablação a laser 11

2.4.3 Deposição de vapor química 12

2.4.4 Método de síntese de chama 12

2.4.5 Método de moagem em moinhos de esferas de alta energia 12

2.5 Propriedades físicas 13

3 Fundamentação Teórica **15**

3.1 Teoria do Funcional da Densidade 15

3.1.1 Equação de Schrödinger de sistema de N-partículas 17

3.1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer 18

3.1.3 Teoria de Hohenberg-Kohn 19

3.1.4 Equações de Kohn-Sham 21

3.1.5 Aproximações dos Potenciais de Troca e Correlação 23

3.1.6 Aproximação da Densidade Local – LDA 23

3.1.7 Aproximação do Gradiente Generalizado – GGA 24

3.1.8 Metodologia computacional - Solução das equações de Kohn-Sham . 24

3.2 Cálculo das propriedades de transportes 26
3.3 Cálculo das propriedades ópticas 29

4 Estudo *ab initio* de nanotubos de carbono, boro e nitrogênio 31
4.1 Otimização estrutural 33
4.2 Estrutura eletrônica dos nanotubos 35

5 Estudo funcional da densidade de adsorção de átomos e moléculas em nanotubos BN de parede simples 43
5.1 Otimização dos compostos adsorvidos 44
5.2 Estrutura eletrônica dos complexos adsorvidos 49
5.3 Propriedades de transportes 57
5.4 Características ópticas 59

6 Encapsulamento de átomos e pequenas moléculas por nanotubos BN de parede simples 63
6.1 Otimização dos complexos encapsulados 64
6.2 Estrutura eletrônica do encapsulamento 67
6.3 Propriedade de condução do encapsulamento 73
6.4 Aspecto óptico do encapsulamento 74

7 Conclusão 77

REFERÊNCIAS 79

A Resultados Complementares dos Capítulos 5 e 6 97
A.1 Parâmetros de convergência 97
A.2 Pdos por átomo 100
A.3 Condutância Quântica 104

B Artigos Publicados 110

Capítulo 1

Introdução

O desenvolvimento e compreensão física de novos nanomateriais, tornaram-se de grande interesse da comunidade científica experimental e teórica em todo o mundo. O desenvolvimento teórico de protótipos de nanoestruturas, aliado aos métodos de síntese, favorece o desenvolvimento de nanomateriais que fomentam setores da ciência, gerando inovações tecnológicas.

Há mais de 28 anos os materiais nanotubulares se tornaram relevantes a pesquisa cientifica, devido suas propriedades físico-químico ajustáveis, que são relevantes na aplicabilidade em catalisadores, sensores, dispositivos ópticos e elétricos. Propriedades físicas dos nanotubos dependem dos elementos constituintes, da quiralidade e do diâmetro do nanotubo. Desde a descoberta do nanotubo de carbono (CNT), e posteriormente a sua síntese [1], novos arranjos nanotubulares foram sintetizado, os quais podemos citar como exemplo: o nitreto de boro [2], $NiCl_2$ [3], GaN [4] e Si [5].

Entre os inúmeros materiais nanotubulares, o nanotubo de carbono (CNT) e o nitreto de boro (BNNT) são os que receberam maior atenção pela comunidade cientifica. Os BNNTs e CNTs possuem propriedades físicas análogas. Ainda que as características elétricas dos CNTs possuam dependência em relação ao diâmetro e à helicidade, os BNNTs são considerados isolantes ou semicondutores de banda larga, com *gap* em torno de $5,5$ eV [6,7]. No entanto, os espectros eletrônicos do CNT e do BNNT podem ser manipulados por dopagem [8,9], adsorção [10,11], funcionalização [12,13], confinamento de moléculas [14,15] e encapsulamento [16,17].

Este trabalho tem como objetivo efetuar estudos detalhados dos protótipos nanotubulares com ênfase na adsorção e encapsulamento de átomos e moléculas através de cálculo *ab initio*, via Teoria do Funcional da Densidade, como discriminado a seguir.

I) Estudar três protótipos teóricos nanotubulares de parede simples, compostos por carbono-boro (CBNT), carbono-nitrogênio (CNNT) e boro-nitrogênio (BNNT), com

tipo *zig-zag* e *armchair*, investigando a estabilidade energética estrutural, distância de equilíbrio interatômico dos constituintes dos nanotubos, e o espectro eletrônico do CBNT, CNNT e BNNT, para diferentes diâmetros das versões *zig-zag* e *armchair*:

II) Afim de compreender o processo de adsorção pelo nosso modelo nanotubular BNNT (5,0)[(5,5)], analisar a adsorção do átomo de (H), das moléculas diatômicas (H_2, O_2, N_2, CO, NO) e triatômicas (CO_2, NO_2) em BNNT(5,0)[(5,5)], variando o sitio de interação entre os átomo de N e B do nanotubo e verificando a estabilidade energética estrutural, a distância e transferência de carga entre o adsorbato e o nanotubo, bem como examinando as propriedades eletrônica, de transporte de carga e óptica das estruturas formadas devido à adsorção.

III) Investigar o processo de encapsulamento de átomo de (H), das moléculas diatômicas (H_2, O_2, N_2, CO, NO) e triatômicas (CO_2, NO_2) em BNNT(9,0)[(5,5)], examinando a estabilidade energética estrutural, a distância e transferência de carga entre o átomo/molécula encapsulado e o nanotubo, as possíveis alterações do processo de encapsulamento nas características eletrônica, de transporte de carga e óptica do BNNT(9,0)[(5,5)].

Até onde sabemos, não existe na literatura nenhum estudo teórico ou experimental que relate o arranjo estrutural dos modelos nanotubulares presente nesta tese, o que nos motivou a produzir o estudo *ab initio* de nanotubos, com ênfase na adsorção e encapsulamento de átomos e moléculas.

Incluindo este, a tese está organizada em sete capítulos. No capítulo 2 são descritas algumas perspectivas históricas mais relevantes do nanotubo de carbono e do nitreto de boro: a classificação e os métodos de síntese dos nanotubos e também as propriedades físicas. No capítulo 3 serão apresentados os fundamentos teóricos, abordando os postulados da Teoria do Funcional da Densidade, descrevendo as aproximações dos potenciais de troca e correlação e a implementação computacional. Além disso, os cálculos das propriedades de transportes e óptica são mostrados nesse capítulo. Nos capítulos 4, 5 e 6 exibimos os resultados do estudo teórico dos modelos nanotubulares CBNT, CNNT e BNNT, da análise da adsorçao de átomo/moléculas em BNNT(5,0)[(5,5)] e do processo de encapsulamento de átomos/moléculas em BNNT(9,0)[(5,5)], respectivamente. As considerações finais são descritas no capítulo 7.

Capítulo 2

Nanotubos

Na literatura são mencionados alguns modelos de nanotubos, tais como de silicio [18, 19], de nitreto de alumínio [20, 21], nitreto de gálio [4, 22] e nanotubos de silício-germânio [23, 24]. Esses modelos vêm sendo estudados largamente pela comunidade científica, por apresentarem propriedades elétricas, mecânicas e ópticas com potencialidade de inúmeras aplicações [25–29]. Neste capítulo serão abordados os nanotubos de carbono (CNT) e nitreto de boro (IBNNT), pois entre todos os nanotubos, são os mais estudados, tanto de forma teórica como experimental, estudos esses nos quais nos baseamos para elaborar e estudar o modelo de nanotubo de nitreto de boro deste trabalho.

2.1 Perspectiva histórica do CNT e IBNNT

O CNT foi mencionado pela primeira vez na literatura em 1952, pelos pesquisadores Radushkevich e Lukyanovich, que descreveram a formação do nanotubo de carbono como "semelhantes a vermes" [30]. Foi no estudo de fuligem que as estruturas tubulares de carbono foram observadas, através de vários experimentos e imagens da microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As estruturas tubulares de carbono foram formadas pela decomposição de CO em partículas de ferro a 600 ^0C. Nesse estudo os autores concluiram que o produto gerado baseava-se em cristais de carbono de forma alongadas e filamentosas ou agulhas, com diâmetro de 50 nm (os mais estreitos vistos em suas imagens TEM foram cerca de 30 nm), possivelmente oco, com início de crescimento a contar das partículas de composto de ferro (provavelmente carbono) [30]. Em outros termos, as estruturas eram nanotubos de carbono. Devido a resolução da TEM ser muito baixa, não possibilitou que os autores vissem o arranjo da parede do nanotubos de carbono (CNTs como conhecemos hoje). Dessa forma, os nanotubos descobertos eram na realidade formados por múltiplas paredes (MWNTs). Os autores também identificaram nanotubos entrelaçados aos pares que assemelhava-se, à primeira vista, a estrutura da dupla hélice do DNA. A principio,

a descoberta dos nanotubos quase passaria despercebido devido a uma série de outros estudos antes e posteriores a Radushkevich e Lukyanovich [30].

Em 1991, os pesquisadores do laboratório Naval verificaram, pela primeira vez, que era possível obter um pequeno tubo, baseado em estrutura hexagonal [31]. Coincidentemente, Iijima [32] também analisava os eletrodos de grafite do gerador de arco, e da haste de grafite que era utilizada como cátodo. Ao examinar, Iijima identificou estruturas no formato de agulhas e de arranjos regulares. Em um estudo mais aprofundado, descobriu que cada agulha era constituída de vários tubos de grafeno sem emenda e ordenado concentricamente, regularmente espaçados, com uma distância de 0,34 nm [32] entre as camadas tubulares.

A difração de elétrons, realizada por TEM em agulhas individuais, mostrou que os tubos possuíam camadas enroladas de grafeno. Os tubos apresentaram diferentes enrolamentos entre si, ou seja, evidenciou diferentes quiralidades (propriedade geométrica relacionada à simetria da estrutura). Na analise de Iijima, os diferentes graus de quiralidade nas camadas dos nanotubos são fundamentais para adquirir o melhor ajustes entre as sucessivas camadas e minimizar o espaçamento entre elas [33]. Os nanotubos que tinham suas extremidades fechadas por uma tampa semi-esférica ou facetada (as tampas eram formadas por hexágonos e pentágonos), podiam se alongar em muitos micrômetros de comprimento e, dessa forma, equiparavam-se a fulerenos de grande diâmetro e bastante alongados. Devido ao trabalho de Iijima, houve um crescimento mundial de pesquisas relacionadas à nanotubos de carbono, pois o artigo mostrou de forma categórica uma alternativa de crescimento de nanotubo de carbono sem a utilização de quaisquer catalisadores. Em contrapartida, o trabalho experimental de Iijima [32] fez com que muitos pesquisadores pensassem, de maneira errônea, que era a primeira descoberta de nanotubos de carbono (CNTs), mais especificamente, os nanotubos de múltiplas paredes (MWNTs).

Em 1993, dois trabalhos foram publicados de forma independente, um por Iijima e Toshinariparede [34] e o outro por Bethune e colaboradores [35], que relataram a geração de nanotubos de carbono de uma única parede (CNTs). Os CNTs podem ter um diâmetro pequeno de $0,4\ nm$ e possuir apenas 10 átomos ao redor da circunferência, como também podem ter simplesmente um átomo de espessura [34]. A relação diâmetro-comprimento pode ser muito grande, maior que 10^4 [35], idealizando-se, dessa forma, um modelo de

sistema de CNTs unidimensional.

O boro, o carbono e o nitrogênio pertencem aos elementos representativos, que correspondem respectivamente à família 3A, 4A e 5A. Esses elementos possuem comportamento químico menos complexo comparados com os elementos de transição, e compõem a maior parte das substâncias que nos rodeiam. Os mesmos apresentam elétron mais energético no subnível p. Baseando-se nessas e em outras características similares entre o carbono e o nitreto de boro (BN = Nitrogênio e Boro), em 1994 foi realizado um estudo teórico por Rubio e colaboradores, onde propuseram um nanotubo de nitreto de boro (IBNNT-nanotubo niterto de boro de característica isolante) [36]. Nesse estudo verificaram que a estrutura baseada em BN era estável e todos os nanotubos de nitreto de boro classificavam-se como materiais isolantes.

Em 1995, um trabalho experimental realizado por Chopra e seus colegas, reportaram a síntese do IBNNT de paredes múltiplas [2]. Para produzir o IBNNT foi utilizado o método semelhante ao de descarga de arco, onde não foi empregado nenhum componente de carbono para não haver contaminação. Uma haste de BN puro, no formato hexagonal, foi inserida em um eletrodo cilíndrico de tungstênio, e um cátodo de cobre puro, que era resfriado rapidamente, foi utilizado para gerar o arco. Na câmara utilizaram gás de hélio mantido a uma pressão de 650 torr. A corrente de $50A$ a $140A$ foi utilizada para manter uma queda constante de tensão entre os terminais de $30V$. Dessa forma, Chopra e seus colegas produziram IBNNTs com diâmetro internos de 1 a 3 nanômetros e comprimento de 200 nanômetros [2].

Desde quando o CNT e o IBNNT foram sintetizados, há aproximadamente 30 anos, foram realizados inúmeros estudos fundamentais das propriedades intrínsecas e da aplicabilidade do CNT e do IBNNT. Os estudos mostram que o IBNNT e o CNT possuem características intrínsecas semelhantes, como por exemplo, as suas propriedades mecânicas e alta condutividade térmica [37]. Essa semelhança é verificada quando se compara a condutividade térmica de 350 W/mK dos nanotubos de nitreto de boro de paredes múltiplas, com diâmetro externo de $30 - 40$ mm [38, 39], com a dos CNTs de mesmo diâmetro [40]. Vale ressaltar que os elétrons e fônons são os responsáveis pela transferência térmica dos CNTs, enquanto nos IBNNTs isso é devido apenas aos fônons [41]. O módulo de Young do IBNNT foi medido experimentalmente, possuindo um valor de aproximadamente 1,2

TPa [42], que é bastante elevado, porém, é comparável aos CNTs [43]. No que diz respeito a resistência de oxidação, os IBNNTs e CNTs podem resistir no ar a uma temperatura superior a 600 ^{0}C [44, 45]. No entanto, há uma discordância nas propriedades eletrônicas dos IBNNTs comparada com a dos CNTs. Enquanto os CNTs possuem propriedades semimetálicas e semicondutoras [46], os IBNNTs são bons isolantes [47], pois possuem um grande *gap* na banda de energia de 5 a 6 elétron-volts [48, 49].

Na próxima seção serão apresentados os tipos de CNTs e IBNNTs, e uma breve descrição de como eles são gerados a partir da manipulação de uma folha hexagonal de BN (h-BN) e de carbono.

2.2 Classificação

Na literatura são relatados e classificados três tipos de estruturas de CNT e IBNNT [2, 36, 50–52], que são conhecidas como; *armchair*, *zig-zag* e *chiral*, como mostram as figs. 2.1 e 2.2. Essas estruturas existem devido à hibridização sp^2 (que ocorre quando há uma ligação dupla e uma simples). Teoricamente é possível construí-las enrolando uma folha hexagonal de carbono (h-CC) e de nitreto de boro (h-BN), gerando arranjos quirais e não quirais.

No nanotubo de configuração *armchair*, figs. 2.1(a) e 2.2 (d), suas redes em favo de mel são sempre paralelas ao eixo do nanotubo. A expressão *armchair* vem da interpretação do padrão que é formado pelas disposições atômicas na circunferência desse tipo de nanotubo, que se asssemelha a poltronas enfileiradas lado a lado.

As figs. 2.1(b) e 2.2 (c) mostram o nanotubo de estrutura *zig-zag*, que recebe esse nome devido ao arranjo dos átomos em *zig-zag* ao longo da circunferência do nanotubo. Esse padrão aparece porque os hexágonos são ordenados sequencialmente perpendicular ao eixo do nanotubo. O nanotubo *chiral* possui a geometria torcida em espiral, como visto nas figs. 2.1(c) e 2.2 (e).

A geometria ou a quiralidade do CNT e do IBNNT podem ser definidas matematicamente em termos de um vetor quiral $\boldsymbol{C_h}$ e de um ângulo quirial θ. O vetor $\boldsymbol{C_h}$ determina a direção do enrolamento de uma folha hexagonal, como mostra a fig. 2.3 (a), seja ela constituída por carbono fig. 2.3 (b) ou por boro e nitrogênio fig. 2.3 (c).

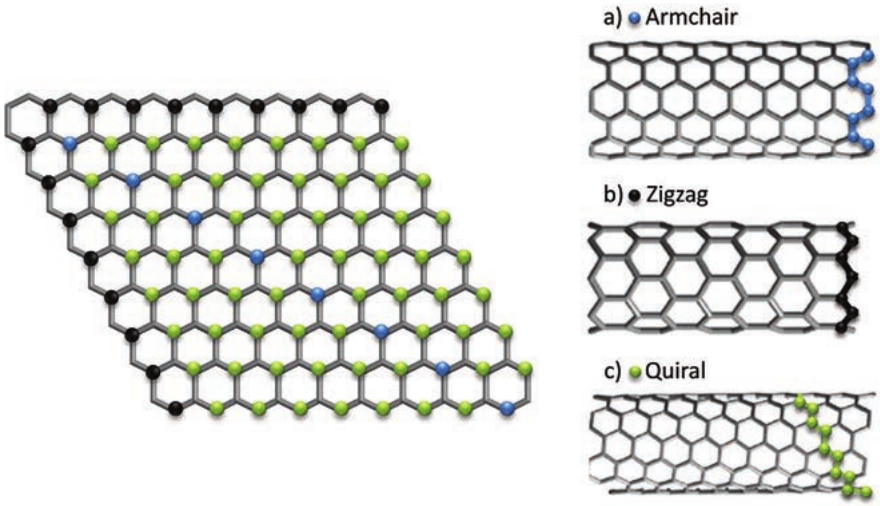

Figura 2.1 - Classificações de nanotubos de carbono de parede simples conforme sua geometria: (a) *armchair*, (b) *zig-zag*, e (c) *chiral*. Fonte [53].

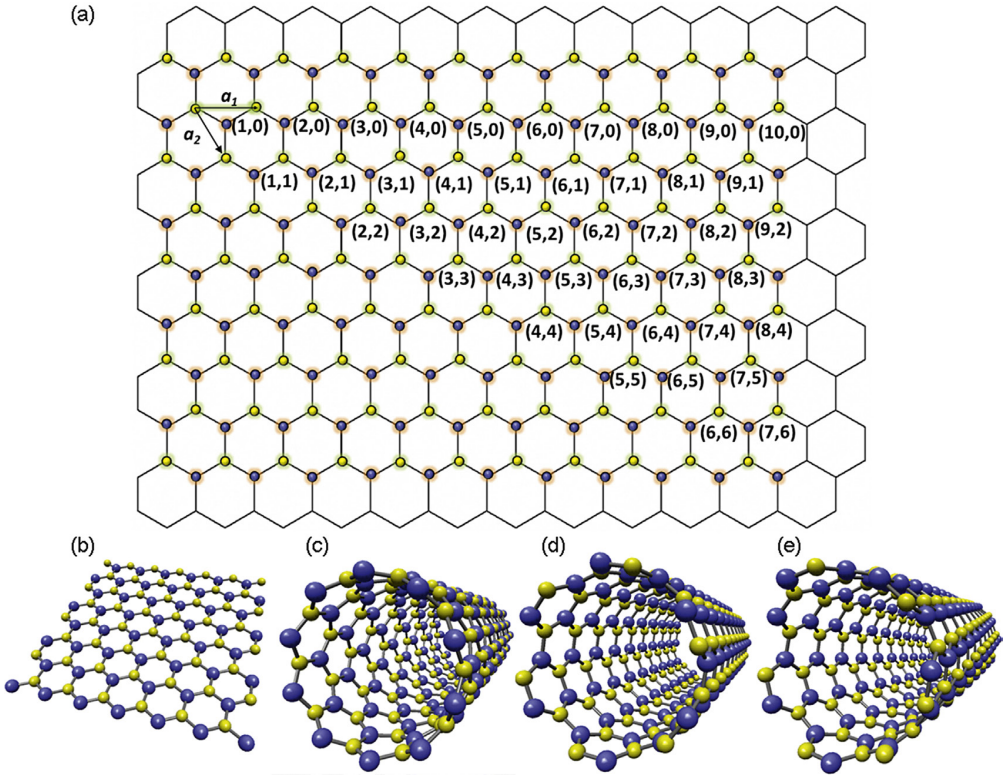

Figura 2.2 - (a) Folha hexagonal de nitreto de boro para gerar diferentes IBNNTs de parede simples. (b) Diposição atômica do boro e nitrogênio em uma rede hexagonal, sendo as esferas amarelas e azuis sibolizam os átomos de boro e nitrogenio, respectivamente. (c) *Zig-zag* $(10, 0)$, (d) *armchair* $(6, 6)$ e (e) *chiral* $(7, 5)$ são os modelos das configurações dos IBNNTs. Fonte [54].

Na fig. 2.3 (a) observa-se uma faixa amarela delimitada por duas linhas tracejadas que representam o corte da folha hexagonal, figs. 2.3 (b) e (c), que será enrolada para formar o nanotubo. Enrola-se a folha hexagonal de modo que a origem do vetor quirial

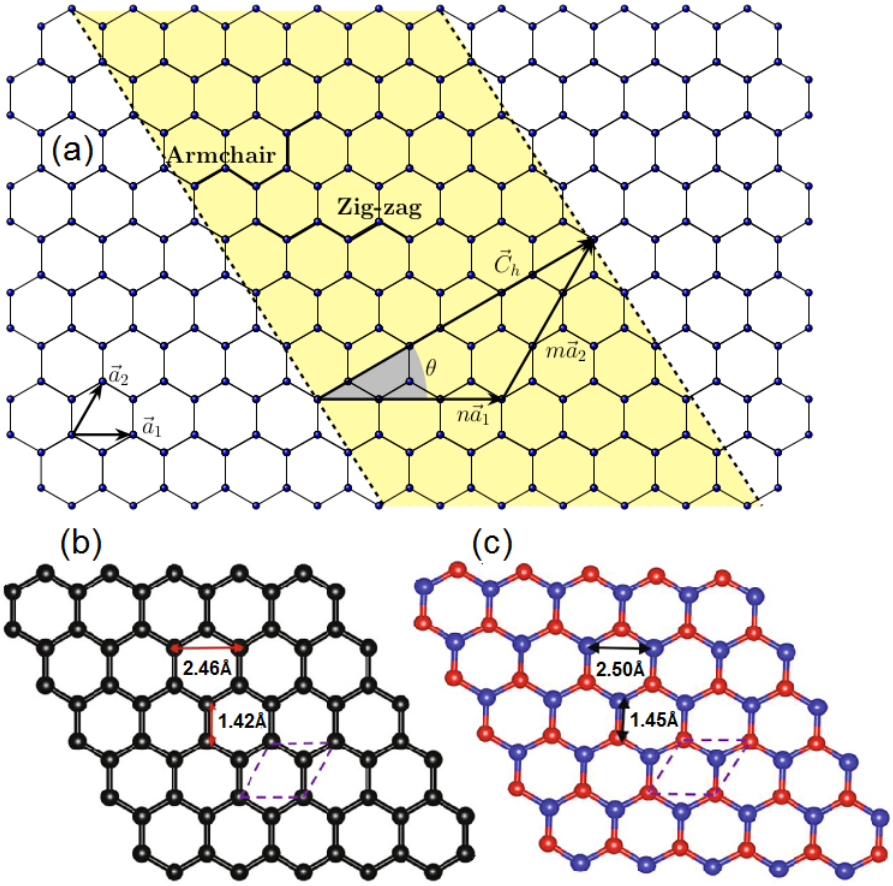

Figura 2.3 - (a) Modelo esquemático que mostra como gerar nanotubos "enrolando"uma folha hexagonal de carbono (b) e h-BN (c). Em (b) e (c) as esferas pretas, azuis e vermelhas simbolizam respectivamnte os átomos de carbono, nitrogênio e boro. Adaptado da fonte [50].

$\boldsymbol{C_h}$ encontre-se com o seu fim. O $\boldsymbol{C_h}$ também é conhecido como vetor de enrolamento, representado pela seguinte equação [55],

$$\boldsymbol{C_h} = n\boldsymbol{a}_1 + m\boldsymbol{a}_2 = (n\boldsymbol{a}_1, m\boldsymbol{a}_2), \tag{2.1}$$

sendo $\boldsymbol{a}_1$ e $\boldsymbol{a}_2$ os vetores unitários, n e m são números inteiros que representam as quantidades de passos ao longo das ligações da rede hexagonal, como mostra a fig. 2.3 (a).

A fig. 2.3 (a) mostra a diferença na geração do nanotubo *zig-zag* e *armchair* em relação ao ângulo θ e ao vetor quirial $\boldsymbol{C_h}$. O ângulo quirial θ estima a quantidade de "torções" no nanotubo. Os valores do ângulo θ iguais a 0^o e 30^o, que representam os casos limites, correspondem aos nanotubos *zig-zag* e *armchair*, respectivamente. Para valores de θ diferentes dos casos limites, atribuí-se ao nanotubo o termo *chiral*, de acordo com a geometria das ligações atômicas ao redor da sua circunferência.

Com finalidade de garantir a formação das estruturas *zig-zag* e *armchair* em

relação aos números de passos (n, m) e em termos dos ângulos limites $\theta = 0^o$ e $\theta = 30^o$, o ângulo quirial θ pode ser descrito pela seguinte equação [56]

$$\theta = \arctan\left(\pm\frac{\sqrt{3}m}{(2n+m)}\right). \tag{2.2}$$

Dessa foma, a equação (2.2) garante que para $m = 0$ corresponde $\theta = 0^o$, com formação de nanotubo em *zig-zag*, enquanto que para $n = m$ tem-se $\theta = 30^o$, gerando o nanotubo na forma *armchair*. Os nanotubos *chiral* correspondem a $0^o < \theta < 30^o$ que são todos os outros CNTs e IBNNTs.

Em relação ao vetor quirial $\boldsymbol{C_h}$, o nanotubo *zig-zag* é definido pelo vetor $(n\boldsymbol{a}_1, 0)$, o nanotubo *armchair* pelo vetor $(n\boldsymbol{a}_1, n\boldsymbol{a}_2)$ com $m = n$. O nanotubo chiral é definido pelo vetor quirial $\boldsymbol{C_h} = (n\boldsymbol{a}_1, m\boldsymbol{a}_2)$, com $n \neq m$. Uma vez que a distância interatômica dos átomos na rede hexagoonal é conhecida, o diâmetro do nanotubo é delimitado pelo módulo do vetor quirial $\boldsymbol{C_h}$, sendo determinado por [57]

$$d_t = \frac{C_h}{\pi} = \frac{a\sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi}, \tag{2.3}$$

onde d_t é o diâmetro do nanotubo e $a = d\times\sqrt{3}$ corresponde à constante da rede hexagonal. A distância interatômica (d) entre os átomos vizinhos mais próximos de carbono $(C-C)$ é de 1.42 Å [58] e entre os átomos vizinhos mais próxmios de B e N $(B-N)$ é de 1.45 Å [59].

2.3 Propriedades Eletrônicas

As análises experimentais e teóricas das propriedades eletrônicas dos CNTs evidenciam que os aspectos metálico e semicondutor dependem da geometria e quiralidade do nanotubo [60]. Por outro lado, os IBNNTs são isolantes [47], com o *gap* da banda independente do diâmetro ou da geometria do nanotubo [48]. Essa diferença entre as características eletrônicas dos CNTs e IBNNTs é devido à eletronegatividade do boro e do nitrogênio, que produz polaridade na ligação do $B-N$, levando, assim, a estados de energia bem localizados no IBNNTs, fazendo com que o *gap* da banda aumente [61,62]. Porém, a polarização da ligação do $B-N$ [63] possibilita a manipulação do *gap* da banda do IBNNT por meio da funcionalização covalente do IBNNTs com inúmeras moléculas [64]. O *gap* da banda do IBNNTs também pode ser facilmente alterado com dopagem [65–67].

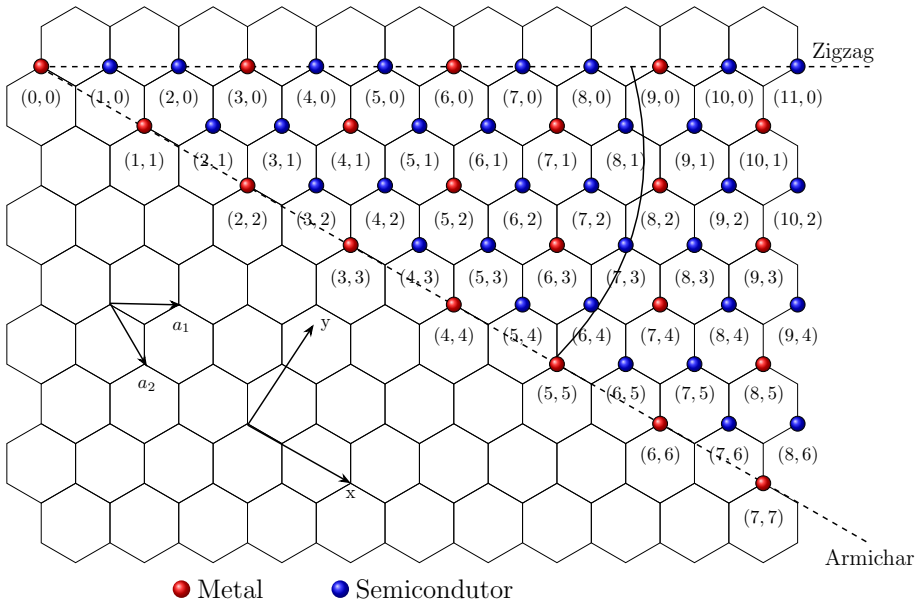

Figura 2.4 - Modelo esquemático de uma folha hexagonal de grafeno para gerar diferentes tipos de nanotubos de carbono com propriedades eletrônicas metálica ou semicondutora. Observa-se que os nanotubos armchair, bem como os nanotubos com padrão $(n-m=3)$, possuem comportamento eletrônico metálico. Adaptado da fonte [68].

A fig. 2.4 mostra os diferentes tipos de nanotubos que podem ser formados, seja ele com característica metálica ou semicondutora. Observa-se que os vetores unitários $\boldsymbol{a}_1$ e $\boldsymbol{a}_2$ são essenciais para determinar a direção da regularidade do nanotubo, delimitado pelo vetor $\boldsymbol{C}_h$. Verifica-se que todos os nanotubos de carbono *armchair* que podem ser gerados em termos de n e m são metalicos, enquanto os nanotubos de carbono *zig-zag* e *chiral* podem ter caracterisca metalica ou semicondutora. Essa condição da propriedade eletrônica pode ser determinada pela seguinte equação [68, 69]

$$\frac{2n+m}{3} = q, \tag{2.4}$$

onde q é um número inteiro.

Quando $m=0$ e n é múltiplo de três, verifica-se da equação (2.4) que o parâmetro q é inteiro, resultando em um caráter metálico dos nanotubos *zig-zag*. Para valores diferentes, o mesmo se comporta como um semicondutor. Quanto ao nanotubo *chiral*, ele é metálico quando q for inteiro e semicondutor para valores de q fracionários.

Os diâmetros dos CNTs retêm os elétrons na direção radial. Por essa razão, a propagação dos elétrons se dá ao longo do eixo do CNT, como descrito pelos vetores de ondas pontuais [70]. As funções de ondas estacionárias situadas ao redor da circunferência

do nanotubo, quantifica as bandas de condução e valência unidimensionalmente. Os resultados do transporte quântico unidimensional são visíveis na densidade de estados dos nanotubos como pontas intensas e agudas [70], e são conhecidas como singularidades de Van Hove [71].

2.4 Métodos de síntese

A otimização dos métodos de síntese dos CNTs e IBNNTs vem sendo aprimorada desde a sua descoberta, com o intuito de adquirir nanotubos puros e em quantidades suficientes para fins de estudos essenciais, bem como para aplicações. Os CNTs e IBNNTs podem ser sintetizados principalmente pelos seguintes métodos: (i) altas temperaturas, onde está inserido o método de descarga por arco elétrico e ablação a laser; (ii) temperatura moderada, que inclui a deposição química em fase vapor assistida por catalisador.

2.4.1 Método de descarga de arco

Este método constitui em carregar dois eletrodos finos, instalados verticalmente no centro da câmara. No cátodo, que é o eletrodo inferior, possui uma cavidade rasa para conter um pedaço de ferro durante a etapa de evaporação. A descarga de arco é gerada ao passar uma corrente DC de $200A$ a $20V$ entre os eletrodos. A utilização de argônio, ferro e metano, é essencial para sintetizar o CNT. Como já mencionado, Iijima sintetizou os primeiros nanotubos de carbono de múltiplas paredes por esse método [32]. A produção em larga escala de CNTs de múltiplas paredes usando essa técnica foi relatado por Ebbesen e Ajayan [72]. Conforme citado anteriormente, Chopra e seus colegas foram os primeiros a sintetizar IBNNTs por esse método, utilizando uma haste de tungstênio preenchida com BN hexagonal como ânodo e um eletrodo de cobre resfriado como cátodo [2].

2.4.2 Ablação a laser

Nesta técnica, a luz laser incide diretamente na haste de grafite ou de h-BN. O nanotubo cresce à medida que muitos átomos são estimulados a se agregarem na extremidade do tubo. As maiores partículas se destacam, pois uma quantidade suficiente de carbono ou de BN encobre as grandes partículas ao ponto de interromper a catálise. Por meio de ablação a laser, Thess e seus colaboradores [73], produziram CNTs com alto grau de pureza (>70%), utilizando uma haste de grafite com pequenas quantidades de níquel e

cobalto a 1200 ^oC. Em 1996, Golberg sintetizou IBNNTs puros usando a técnica ablação a laser em uma haste de h-BN sob alta pressão em nitrogênio [74].

2.4.3 Deposição de vapor química

Em 1996 foi criado a técnica de deposição de vapor química para síntese de CNTs [75, 76] e, posteriormente, empregada na produção de IBNNTs [77]. Este método permite monitorar a direção de crescimento do nanotubo sobre o substrato, bem como a sua produção em larga escala [75, 77]. O processo consiste em introduzir uma mistura de gás na câmara de reação. No decorrer da reação são gerados nanotubos no substrato devido à decomposição dos gasses a temperaturas de 700 ^oC - 900 ^oC a pressão atmosférica [76, 78, 79].

2.4.4 Método de síntese de chama

Neste procedimento é usada a queima de hidrocarbonetos. Essa queima contribui na iniciação e no desenvolvimento dos CNTs. Na queima são gerados gases tais como CO, CH_4, C_2H_2, C_2H_4 e C_2H_6, que são ricas fontes de carbono. O tipo de reação do processo é exotérmico, que se constitui na liberação de energia química em forma de calor, que coopera nas reações de deposição de carbono endotérmico. Nessa técnica é necessária a utilização de catalisadores com o intuito de fornecer uma região de reação para deposição de carbono negro e sólido [80].

O crescimento dos CNTs ocorre da mesma forma que no método de deposição química de vapor. Se fornecer as condições de queima e reações adequadas, e também um catalisador apropriado, é possível produzir CNTs em grandes quantidades, em escala comercial [80].

2.4.5 Método de moagem em moinhos de esferas de alta energia

O primeiro relato usando o método de moagem em moinho de esferas de alta energia como rota de sintetização de IBNNTs foi feito por Chen e seus colegas em 1999 [81]. Primeiro moeram o pó de boro em temperatura ambiente por 150 h em um moinho de esferas em atmosfera de gás de amônia, seguido posteriormente por recozimento em gás de nitrogênio a 1000 ^{0}C. Durante o processo de moagem, é transferida uma grande quantidade de energia mecânica para os pós de BN. No final do processo de moagem é produzido um

material metaestável, composto por BN desordenado e boro nanocristalino. O crescimento de IBNNTs origina-se das estruturas metaestáveis por meio do tratamento térmico em gás de nitrogênio, que ativa essas estruturas quimicamente. Dessa maneira, as condições do processo de moagem e do tratamento térmico ponderam a quantidade e o tamanho dos IBNNTs [81].

Em um estudo posterior, os autores recomendam que o tempo de moagem é fundamental para ganrantir um alto redimento de IBNNTs, porque no processo de moagem o tempo propociona a evolução de nitração entre o boro e o gás de amônia, expandindo a formação e crescimento de estruturas de nucleação que favorecem a geração de IBNNTs [82]. No tratamento térmico, a melhor temperatura de cozimento recomendada nesse estudo foi de 1200 ^{0}C para assegurar a maior quantidade de conversão de material de nitração em fibras tubulares de BN [82]. O método de moagem de esferas seguido por cozimento é capaz de sintetizar IBNNTs com alto rendimento, porém de baixa pureza.

2.5 Propriedades físicas

As características do CNTs e IBNNTs assemelham-se desde a geração do nanotubo, das distâncias interatômicas da rede hexagonal [58, 59], a aspecto físico mecânico, térmico e óptico. Nesta seção será descrito algumas comparações das propriedades físicas do CNTs e IBNNTs.

Os IBNNTs apresentam luminescência violeta ou ultravioleta, com excitação de elétrons ou fótons [49, 83–85], enquanto os CNTs são capazes de emitir luz infravermelha [86–88]. Além disso, os IBNNTs possuem somente um modo Raman ativo, ou seja, um fônon intenso em 1370 cm^{-1} [89, 90], enquanto os CNTs apresentam banda G nominal em 1580 cm^{-1} e banda D induzida em 1350 cm^{-1}, devido a defeitos no nanotubo [91]. Ambos os CNTs e os IBNNTs apresentam modos de respiração radial (*radial breathing modes*-RBM), no entanto com as frequências um pouco diferentes [92–94].

Os IBNNTs, como já mencionado, são eletricamente isolantes com um *gap* na banda de 5 a 6 eV, o que os tornam diferentes eletronicamente dos CNTs que possuem características metálicas ou semicondutoras [48, 95, 96]. Entretanto, ambos os nanotubos possuem propriedade piezoelétrica. No IBNNTs essas propriedades diminuem com o aumento do diâmetro [97] e no CNTs aumenta com a quantidade de camadas [98].

Os estudos mostram que o CNTs e IBNNTs têm forte interação com moléculas de hidrogênio [94, 99–101], pois as propriedades elétricas do CNT são bastante vulneráveis à morfologia e à ordem atômica, que ainda não estão em equilíbrio [46]. Porém, os IBNNTs possuem uniformidades eletrônicas, que prolonga-se com estabilidade na interação NT-hidrogênio [102].

Como citado anteriormente, o módulo de Young do IBNNT foi medido e possui um valor de aproximadamente 1,2 TPa [42], comparável aos dos CNTs, que é de 1,25 TPa [43]. O IBNNT e o CNT possuem alto coeficiente de oxidação, podendo resistir em uma atmosfera com temperatura superior a 600 ^{0}C [44, 45, 103]. A condutividade térmica do IBNNT e do CNT são relativamente elevadas [39, 40], com o CNT tendo uma condutividade térmica de $\backsim$ 1000 W/mK. Entretanto, foi previsto teoricamente dois valores diferentes para a condutividade térmica do IBNNT: um valor superior aos dos CNTs, que é de 1200 W/mK [103], e o outro abaixo 350 W/mK [39].

No próximo capítulo serão descritas a teoria do funcional da densidade e os cálculos das propriedades de transporte e das propriedades ópticas, que foram aplicados no estudo da adsorção e encapsulamento de átomo e moléculas.

Capítulo 3

Fundamentação Teórica

A ciência como um todo está em constante evolução desde os primórdios científicos, e a física tem contribuído de forma significativa para a evolução da ciência com suas hipóteses, leis e modelos que auxiliam de forma satisfatória a explicar a natureza ao nosso redor. A mecânica quântica surgiu no século XX com o intuito de entender os fenômenos associados aos átomos, moléculas, partículas subatômicas e a quantização de energia. Recebeu uma grande contribuição em 1925 do físico austríaco Erwin Schrödinger ao propor uma famosa equação que hoje recebe o seu nome. A equação de Schrödinger determina a função de onda quântica de um sistema que terá toda a informação necessária para descrever o estado do sistema, que pode ser composto por um átomo, uma molécula ou um sólido. No entanto, são poucos os sistemas físicos para os quais a equação de Schrödinger tem uma solução analítica exata, como por exemplos, uma partícula livre e os átomos hidrogenóides. Para sanar essa limitação, os químicos e físicos vêm há mais de 90 anos buscando métodos aproximativos de resolver a equação de Schrödinger de sistema físico mais complexos. Neste capítulo abordaremos um dos métodos mais versáteis e conhecidos para esse fim, a teoria do funcional da densidade (DFT do inglês *Density Functional Theory*), que foi empregado no estudo das propriedades eletrônicas, de transportes e ópticas de um modelo de nanotubo de nitreto de boro que consta neste trabalho.

3.1 Teoria do Funcional da Densidade

Desde o início do século XX, o estudo da interação de muitas partículas, seja átomos ou moléculas, tem sido de grande relevância na física para explicar o comportamento da matéria e como ela é organizada em termos das partículas e forças. A análise de sistemas compostos por inúmeras partículas interagentes é feita através da Mecânica Quântica via equação de Schrödinger, que descreve um sistema de N partículas não-relativísticas no estado estacionário [104]. Um dos grandes desafios consiste em resolver a equação Schrödinger para sistemas de muitos corpos, em que nos deparamos com problemas de $3N$ variáveis para aos quais essa equação não possui solução analítica. Nesse caso, torna-se necessário recorrer a algum tipo de aproximação.

Para solucionar problemas de tal complexidade, tendo em vista a inviabilidade da solução exata, foram empregados alguns métodos, tais como, a aproximação de Hartree-Fock [105], o cálculo perturbativo [106] e as funções de Green [107], entre outros. No entanto, o primeiro relato usando o método embasado na densidade eletrônica foi o de Thomas-Fermi [108, 109], o antecessor da teoria do funcional da densidade. Embora o modelo de Thomas-Fermi calculasse a energia eletrônica de um sistema físico, não apresentava boas previsões para sistemas reais.

Em meados da década de 1960 emergiu uma nova possibilidade para solucionar problemas envolvendo sistemas quânticos de muitas partículas. Tudo começou com a publicação do artigo *Inhomogeneous electron Gas* (1964) escrito por Hohenberg e Kohn [110], onde o teorema de Hohenberg-Kohn (HK) corrigiu a falha do modelo Thomas-Fermi, garantindo a singularidade da densidade relacionada a um único potencial externo, atingindo a energia do estado fundamental com a minimização de funcionais. Embora o teorema de HK provasse que a densidade eletrônica seria o bastante para descrever um dado sistema, não demonstrava como estabelecer determiná-la. Em 1995 Kohn e Sham publicaram um artigo intitulado *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects* [111]. Nesse estudo Kohn e Sham mostraram que havia a possibilidade de analisar um sistema interagente, por meio de um processo de sistema não-interagente com potencial apropriadamente escolhido. Assim, o processo ficou conhecido como sequência (ou esquema) de Kohn-Sham (KS).

O teorema de HK com esquema de KS forneceram a base necessária para a Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*-DFT). No esquema de KS aparece um termo chamado energia de troca e correlação. O termo de troca e correlação engloba as interações das partículas, isto é, é nele que estão contidas as informações da quantidade de elétrons e das interações entre eles. Entretanto, não existe um funcional de troca e correlação exato, nem ao menos uma maneira de determinar esse funcional de forma exata. Dessa maneira, mesmo a DFT tendo aspecto exato, na realidade é uma aproximação apropriada para um funcional da energia de troca e correlação do sistema efetivo.

A investigação por um funcional de troca e correlação geral e mais preciso tem sido um grande desafio para a comunidade cientifica. Nessas cinco décadas a comunidade científica vem pesquisando de forma incessante por funcional geral. Porém, uma solução exata está longe de ser determinada. Assim sendo, grupos de pesquisa em DFT direcionam seus estudos na construção de funcionais aproximativos de energia de troca e correlação. Kohn e Sham foram os primeiros a proporem uma aproximação de um funcional de energia de troca e correlação chamada de aproximação de densidade local (*Local Density Approximation*-LDA) [111], onde as propriedades do sistema homogêneos são empregadas localmente para quaisquer sistemas. A LDA é bastante utilizada por ter

uma precisão aceitável em inúmeros compostos e um baixo custo computacional.

Para corrigir as limitações da LDA outros métodos surgiram, considerando correlações não-locais [112, 113], conhecidos como Aproximação do Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation*-GGA). A GGA leva em consideração o gradiente da densidade eletrônica no ponto onde a densidade de energia de troca e correlação estão sendo calculadas. Na aproximação LDA há um único parâmetro correto da energia de troca e correlação, enquanto que na GGA haverão diferentes parametrizações para o termo da energia de troca e correlação que oferecem diferentes funcionais. Os potenciais GGA mais usuais são os desenvolvidos por Perdew, Burke e Ernzerhof [114], conhecido como PBE, e o BLYP, que é a união do funcional de troca de Becke [115] com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr [116].

A DFT formulada por Hohenberg, Kohn e Sham é conhecida originalmente como carga-DFT, mas há outras versões que são aplicadas na pratica e são específicas para cada tipo de estudo, como a spin-DFT (SDFT) que usa uma densidade para cada spin $(n_\uparrow(r), n_\downarrow(r))$ [117, 118]. Outras extensões da DFT aplicadas em casos excepcionais são: a RDFT que leva em consideração os efeitos relativístico [119, 120], a análise da supercondutividade usando a DFT [121–124], o estudo das densidade de spin [125, 126], e demais extensões que foram utilizadas em outros estudos [127–132]. Dessa forma, a utilização da DFT promove um impacto significativo nas pesquisas nas áreas da ciência dos matérias, engenharia, física e química, devido à vasta gama de extensões da DFT que viabiliza os cálculos das propriedades eletrônicas de matérias do estado sólido e matéria condensada mole (que compreende os líquidos, polímeros, géis e diversos materiais biológicos) de forma rápida e com boa precisão.

3.1.1 Equação de Schrödinger de sistema de N-partículas

Os matérias no estado sólido são constituídos por uma grande quantidade de partículas. A análise físico-matemática para descrever esse tipo de sistema via equação de Schrödinger é feita por meio de calculos aproximativos. Ao estudar sistemas de N-partículas, o intuito é dar uma boa descrição das característica estruturais, elétricas e dinâmicas, que pode ser feita, por exemplo, através de cálculos *ab initio* (ou primeiros princípios) [133].

Nesta tese usaremos a abordagem *ab initio* para estudar as propriedades eletrônicas, de transporte e ópticas do nosso modelo de nanotubo de nitreto de boro. Na abordagem *ab initio* não será observado os efeitos relativísticos para o sistema elétron-núcleo acoplado. Conforme a literatura [134], podemos escrever a equação de Schrödinger

estacionária e independente do tempo para um sistema de N-partículas como [133]:

$$\left[-\sum_{i=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2-\sum_{I=1}^{M}\frac{\hbar^2}{2M_I}\nabla_I^2+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|}+\frac{1}{2}\sum_{I\neq J}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I-\mathbf{R}_J|}\right]\Psi - \left[\sum_{i,I}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{R}_I|}\right]\Psi = E_{tot}\Psi. \tag{3.1}$$

Na equação (3.1) o primeiro e o segundo termos representam a energia cinética dos elétrons e núcleos, respectivamente, m_e é a massa do elétron, M_I são as massas dos núcleos, $\hbar$ é a constante de Planck e $\nabla_{i,I}^2$ é o operador Laplaciano. O terceiro e quarto termos são as energias potenciais elétron-elétron e núcleo-núcleo, nessa ordem. O $1/2$ é introduzido com o a finalidade de contar somente uma contribuição por par de interação. $\mathbf{r}_{i,j}$ e $\mathbf{R}_{I,J}$ são os vetores posição dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. $Z_{I,J}$ correspondem aos números atômicos e ϵ_0 é a permissividade do vácuo. O quinto termo é a energia de interação elétron-núcleo, Ψ é a função de onda e E_{tot} é a energia total. Os índices do somatório i, j e I, J variam de 1 a N e de 1 a M, respectivamente.

A solução exata da equação (3.1) representa um alto nível de complexidade, pois nos deparamos com um problema de $3N$ variáveis, o que requer métodos fisico-matemáticos mais acurados. Dessa forma, faz-se necessário o uso de cálculos aproximativos para descrever um sistema real. Para manter a essência dos cálculos *ab initio* é convencional não inserir parâmetro físico ajustável no método aproximativo. Nas próximas sessões serão apresentados a aproximação de Born-Oppenheimer, o Teorema de HK, as equações de KS e as aproximações dos potenciais de troca e correlação.

3.1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Na aproximação Born-Oppenheimer (BO) [135] o tempo de relaxamento do elétron é considerado muito menor do que a escala de tempo do movimento dos átomos que formam o cristal [136], o que permite, a quaisquer momento, proceder ao relaxamento da nuvem eletrônica como se os átomos estivessem em repouso. Nessa aproximação faz-se a separação das energias cinéticas dos movimentos dos elétrons e dos átomos, ou seja, permite-nos tratar os termos dos estados dos elétrons da equação (3.1) de forma separada dos núcleos atômicos.

A aproximação BO ainda nos permite reescrever o termo que representa a interação de Coulomb entre os núcleos atômicos e a nuvem de elétrons como um potencial externo atuando sobre os elétrons. Dessa forma, o problema de muitas partículas foi restrita a um gás ou líquido de forte interação de elétrons que se movem devido um potencial externo. O Hamiltoniano representativo dos potenciais que atuam sobre os elétrons é

escrito como [136]:

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,I}\frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} = \mathbf{T} + \mathbf{W} + \mathbf{V}_{ext}, \tag{3.2}$$

onde o primeiro termo ($\mathbf{T}$) é o operador de energia cinética dos elétrons, o segundo termo ($\mathbf{W}$) é o potencial de Coulomb da interação elétron-elétron, e o terceiro ($\mathbf{V}_{ext}$) é o potencial externo dado pelo potencial de Coulomb das interações entre os elétrons e os núcleos. Em (3.2) o valor esperado de $\mathbf{H}$ corresponde à energia total E,

$$E = \langle\Psi|\,\mathbf{H}\,|\Psi\rangle = T + W + \int d^3r V_{ext}(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r}), \tag{3.3}$$

sendo T e W os valores esperados da energia cinética e dos operadores de interação elétron-elétron, respectivamente. A energia de Coulomb da densidade de carga interagindo com ela mesma é escrita como

$$E_{Hartree} = \frac{1}{2}\int d^3r d^3r' \frac{n(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|}. \tag{3.4}$$

A equação (3.4) é conhecida como energia de Hartree e é uma parte importante do termo W da (3.3). Porem, não é uma descrição completa desse termo. Além do mais, os elétrons são partículas, e seus movimentos serão relacionados causando declinio na densidade de carga em torno de cada elétron. A natureza quântica do elétron impõe um tipo especial de interação de troca e correlação, que é consequência do principio de exclusão de Pauli. Essas interações são normalmente reunidas no termo chamado de energia de troca e correlação E_{xc} [136].

3.1.3 Teoria de Hohenberg-Kohn

A base teórica da DFT é estabelecida pelos teoremas formulado inicialmente por Hohenberg e Kohn [110]. A formulação aqui da teoria de HK será segundo a literatura [136] que tem como base *Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem* [137]. Nesta formulação as considerações são feitas em um sistema de férmions (*spinless*) carregados, ou seja, um sistema de elétrons paramagnéticos que possuem um estado fundamental não degenerado descrito pelo Hamiltoniano não relativístico independente do tempo conforme a equação (3.2) [136,137] . A teoria desenvolvido inicialmente por HK pode ser enunciada de forma sucinta em três afirmações [136].

Primeira afirmação - Unicidade: O valor esperado do estado fundamental de qualquer observável é um único funcional exato da densidade $n(\boldsymbol{r})$ do estado fundamental. Como por exemplo, a energia total E do estado fundamental de um sistema pode ser escrito como um funcional $E[n]$ (um funcional é toda função em que o domínio é um

espaço vetorial e sua imagem é um corpo de escalares, em outras palavras, é uma "função de uma função").

Segunda afirmação - Princípio Variacional: A densidade exata do estado fundamental minimiza o funcional da energia total $E[n]$.

A segunda afirmação dá uma indicação de como encontrar a densidade de carga no estado fundamental, efetuando inúmeras tentativas com a densidade de carga, que possibilita minimizar energia. A densidade de carga adotada é aquela que fornece a energia mais baixa.

Antes de declarar a terceira afirmação, é necessário reescrever a expressão (3.2) da energia total. Igualando o termo do funcional da energia com o potencial externo mais um novo funcional $F[n]$. O funcional $F[n]$ contêm os termos da energia cinética e o da energia de interação elétron-elétron. Assim, a energia funcional total pode ser escrita como [136],

$$E[n] = F[n] + \int d^3 V_{ext}(\boldsymbol{r}) n(\boldsymbol{r}). \tag{3.5}$$

Terceira afirmação - Universalidade: O funcional $F[n]$ é universal, no sentido de que não depende do potencial externo $V_{ext}(\boldsymbol{r})$.

Devido a terceira afirmação, a forma matemática do funcional $F[n]$ permanecerá a mesma independentemente do sistema. Como por exemplo, $F[n]$ será o mesmo para plutônio metálico, uma molécula de hidrogênio ou uma cerâmica supercondutora.

O funcional universal $F[n] = T[n] + W[n]$, pode ser reescrito com o mesmo formalismo de Kohn e Sham [111] da seguinte forma [136],

$$F[n] = T_S[n] + \frac{1}{2} \int d^3 r d^3 r' \frac{n(\boldsymbol{r}) n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} + E_{xc}[n], \tag{3.6}$$

onde o primeiro termo $T_S[n]$ trata-se da energia cinética de um hipotético gás de elétron não interagente e com mesma densidade, o segundo termo é a interação clássica de Coulomb. O terceiro termo $E_{xc}[n]$ é a energia de troca e correlação, onde todos os fenômenos das interações das partículas estão contidos, como por exemplo, a contribuição de muitas partículas para a energia cinética e os efeitos devidos ao princípio de exclusão de Pauli. Dessa forma, para que o termo $T_S[n]$ seja significativo, a densidade $n(\boldsymbol{r})$ deve ser relacionada ao estado fundamental de um sistema de partículas não interagentes.

Fazendo uso do princípio variacional, pode-se calcular a densidade de carga do estado fundamental e a energia total de (3.5). Para realizar esse cálculo é necessário conhecer os funcionais $E_{xc}[n]$ e $T_S[n]$.

Devido à dificuldade de determinar de forma exata o termo $E_{xc}[n]$, muitos funcionais aproximativos de $E_{xc}[n]$ foram criados, visto que esse funcional contém em essência toda a complexidade do problema de muitas partículas. Essa é a principal razão de não se usar a expressão de energia total de forma direta no cálculo variacional. No entanto, essa dificuldade, que é contornada com a ajuda do esquema Kohn-Sham, será descrita na próxima subseção. Uma abordagem mais detalhada do teorema de Hohenberg-Kohn pode ser verificado no capítulo dois da literatura *Theoretical and Mathematical Physics Density Functional Theory An Advanced Course* (2005) [138].

3.1.4 Equações de Kohn-Sham

Nesta subseção abordaremos a teoria de Kohn-Sham [136]. A principal ideia do esquema de Kohn-Sham (KS) consiste em mapear o problema de muitas partículas em um sistema de partículas não interagentes, fazendo uso do mesmo estado fundamental de densidade $n(\boldsymbol{r})$ do sistema original de muitas partículas. Esse mapeamento é feito mediante a realização da variação do funcional de energia descrita pela expressão (3.5) do sistema de muitas partículas. Com $F[n]$ definido pela equação (3.6), escreve-se:

$$\delta E[n] = 0 \tag{3.7}$$

e

$$\mu = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\boldsymbol{r})} = V_{ext} + \int d^3r' \frac{n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} + \frac{\delta T_S[n]}{\delta n(\boldsymbol{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\boldsymbol{r})}, \tag{3.8}$$

onde μ representa tanto o potencial químico como o multiplicador de Lagrange condizente ao requisito do número inteiro de partícula. O mesmo artifício que originou a equação (3.8) pode ser feito nos funcionais de energia de um sistema não interagente sobre a influência de algum potencial externo, como por exemplo, um V_{eff}. Esse funcional de energia é escrito como [136],

$$E[n] = T_S[n] + \int d^3r V_{ext}(\boldsymbol{r}) n(\boldsymbol{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\boldsymbol{r}) n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} + E_{xc}[n], \tag{3.9}$$

e a variação da energia funcional é expressa na forma padrão das derivadas funcionais,

$$\mu = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\boldsymbol{r})} = \frac{\delta T_S[n]}{\delta n(\boldsymbol{r})} + V_{eff}. \tag{3.10}$$

Assim, a equação (3.8) pode ser expressa conforme a equação (3.10) como

$$V_{eff} = V_{ext} + \int d^3r' \frac{n(\boldsymbol{r})}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\boldsymbol{r})}. \tag{3.11}$$

V_{eff} pode ser considerado como um potencial externo efetivo, onde os elétrons são não interagentes e estão sob sua influência. O último termo da expressão (3.11) é conhecido como potencial de troca e correlação, e pode ser escrito como

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\boldsymbol{r})}. \tag{3.12}$$

O problema de muitas partículas é modificado para uma formulação de partícula simples pelo potencial efetivo V_{eff}. O Hamiltoniano $\boldsymbol{H_{eff}}$ correspondente a (3.9) é

$$\boldsymbol{H}_{eff} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\boldsymbol{r}), \tag{3.13}$$

que gera um grupo de soluções que possuem as mesmas características de Schrödinger. Essas soluções são chamadas de equações de KS escrita como:

$$\boldsymbol{H}_{eff}(\boldsymbol{r})\psi_i(\boldsymbol{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\boldsymbol{r})\right]\psi_i(\boldsymbol{r}) = \epsilon_i\psi_i(\boldsymbol{r}), \tag{3.14}$$

sendo $\{\epsilon_i\psi_i(\boldsymbol{r})|\epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \epsilon_2 \leq ...\}$ como as soluções da (3.14) que possuem as informações do estado do sistema e assim são chamadas de autofunções e autovalores de Kohn-Sham (ou orbitais). Por sua vez, a densidade do estado fundamental é dado por,

$$n(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i(\boldsymbol{r})|^2, \tag{3.15}$$

em que a soma é feita nos N menores auto-estados de $\boldsymbol{H}_{eff}$, sendo $\boldsymbol{H}_{eff}$ diretamente dependente de $n(\boldsymbol{r})$. A expressão (3.15) estabelece o acoplamento de $n(\boldsymbol{r})$ nas equações (3.14). Uma vez sabendo as soluções para a (3.14), pode-se determinar o termo da energia cinética T_S pela equação a seguir,

$$T_S = \sum_{i=1}^{N} \langle\psi_i| -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\boldsymbol{r})\,|\psi_i\rangle = \sum_{i=1}^{N}\epsilon_i - \int d^3r V_{eff}(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r}), \tag{3.16}$$

A expressão da energia total resulta da combinação das equações (3.9), (3.11), (3.12) e (3.16) e pode ser escrita como:

$$E[n] = \sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i - \frac{1}{2}\int d^3r d^3r' \frac{n(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}+\boldsymbol{r}'|} - \int d^3r V_{xc}[n]n(\boldsymbol{r}) + E_{xc}[n]. \tag{3.17}$$

Vale ressaltar que ao contrário do que se poderia ingenuamente esperar, a energia total não corresponde a soma dos autovalores de KS, uma vez que os autovalores de KS são matematicamente os multiplicadores de Lagrange introduzidos para lidar com a restrição

de que o número de elétrons deve ser conservado.

Uma forma mais detalhada das equações Kohn-Sham pode ser averiguado no capítulo três da literatura *Theoretical and Mathematical Physics Density Functional Theory An Advanced Course* [138] e no capítulo três do trabalho do Monteiro [139].

3.1.5 Aproximações dos Potenciais de Troca e Correlação

Na expressão do funcional da energia total, o termo de troca e correlação $E_{xc}[n]$ não é conhecido. No entanto, a utilização das equações de KS só é possível mediante cálculo aproximativo para determinar o termo de energia de troca e correlação, pois $E_{xc}[n]$ é o termo que contém a interpretação física mais complexa da DFT. Assim, os cálculos aproximativos mais usuais são: a Aproximação da Densidade Local (LDA) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA), que é um aprimoramento da LDA. Nos cálculos de DFT empregados nos modelos dos nanotubos nitreto e boro deste trabalho faz-se uso das aproximações LDA e GGA.

3.1.6 Aproximação da Densidade Local – LDA

O cálculo aproximativo da densidade local (LDA) baseia-se na substituição do exato $E_{xc}[n]$ pelo funcional LDA [136], que é expresso como

$$E_{xc}^{LDA} = \int d^3n(\boldsymbol{r})\epsilon_{xc}(n), \tag{3.18}$$

sendo $\epsilon_{xc}(n)$ a troca e correlação de energia de cada partícula que compõe o gás de elétron homogêneo de densidade $n(\boldsymbol{r})$. A equação (3.12) define o potencial de troca e correlação como uma variação da $E_{xc}[n]$, onde na LDA assume uma forma simples

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\partial(n\epsilon_{xc})}{\partial n}. \tag{3.19}$$

A função ϵ_{xc} possui varias representações [136] elaboradas os primórdios do desenvolvimento da DFT [117, 140–143]. A LDA satisfaz aos critérios de conservação de carga [118], bem como outras regras que se baseiam em vários critérios físicos, como pode ser averiguado na literatura [144].

Uma vez que a LDA foi desenvolvida para um gás de elétron homogêneo, espera-se que funcione de forma satisfatória para um sistema com densidade que varie lentamente. Mas a funcionalidade da LDA é muito mais que isso, pois em sistemas considerados muito heterogêneos tem produzido resultados com uma boa qualidade. Esses resultados, em parte, é devido ao potencial de interação que depende somente da distância entre as partículas [145]. Um outro fato é que, uma vez que a LDA cumpre a regra da soma de

conservação de carga, um cancelamento sistemático de erros deve estar presente.

3.1.7 Aproximação do Gradiente Generalizado – GGA

A GGA é um aprimoramento da LDA, pois além de considerar a energia de troca e correlação $E_{xc}[n]$ em termos da densidade local, inclui a contribuição do gradiente da densidade em cada ponto do espaço, onde a energia de troca e correlação está sendo calculada. Considerando-se a magnitude do gradiente de primeira ordem da densidade, o termo de troca e correlação, sendo escrito como [136]:

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3n(\boldsymbol{r}) f(n, |\nabla n|), \tag{3.20}$$

onde $f(n, |\nabla n|)$ é alguma função baseada em parâmetros, tem que ser formulada de modo que o resultado do funcional se comporte com os diversos critérios preestabelecido. As aproximações da GGA são mais precisas que a LDA, pois a GGA possui inúmeras parametrizações de $n(\boldsymbol{r})f(n, |\nabla n|)$, enquanto a LDA tem um único parâmetro $n(\boldsymbol{r})\epsilon_{xc}(n)$. As GGAs mais usuais são os funcionais contruido por Perdew e colaboradores [114, 145, 146].

3.1.8 Metodologia computacional - Solução das equações de Kohn-Sham

A forma de solucionar as equações de KS (3.14) é por meio de cálculo autoconsistente. O motivo disso é a grande quantidade de átomos e moléculas que um sistema quântico de interesse possa dispor. Dependendo do tamanho desse sistema, ou seja, do número de átomos e moléculas, a solução das equações de KS sem a implantação computacional seria impossível. Assim, a DFT é largamente empregada no estudo *ab initio* de muitos corpos devido à sua implementação computacional. Esse emprego é facilitado pelo grande número de software disponíveis que proporciona a modelagem por esse método [147]. As simulações computacionais apresentadas neste trabalho foram realizados usando DFT conforme está implementada no Quantum Espresso [148, 149], com o funcional de troca e correlação na aproximação do gradiente generalizado (GGA) construído por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [114, 145, 146]. As simulações computacionais da DFT foram realizadas no Laboratório de Modelagem e Simulação Computacional - LMSC da Universidade Federal do Amazonas.

Todos os software que possuem a modelagem de DFT usam os cálculos autoconsistente para solucionar as equações de KS (3.14), que pode ser rescrita da seguinte forma,

$$\boldsymbol{H}_{eff}(\boldsymbol{r})\psi_i(\boldsymbol{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\boldsymbol{r}) + V_H(\boldsymbol{r}) + V_{xc}(\boldsymbol{r})\right]\psi_i(\boldsymbol{r}) = \epsilon_i\psi_i(\boldsymbol{r}). \tag{3.21}$$

sendo os três primeiros termos da equação (3.21) conhecidos como Hamiltoniano de Har-

tree [134] e $V_{xc}(\boldsymbol{r})$ é o termo de troca e correlação, cuja contribuição ao Hamiltoniano de Hartree representa o Hamiltoniano real do sistema. Podemos reescrever também o potencial efetivo como

$$V_{eff} = V_{ext}(\boldsymbol{r}) + V_H(\boldsymbol{r}) + V_{xc}(\boldsymbol{r}) \tag{3.22}$$

O fluxograma (3.1) representa a forma do processo dos cálculos autoconsistentes para solucionar as equações de KS, conforme os passos a seguir [134]:

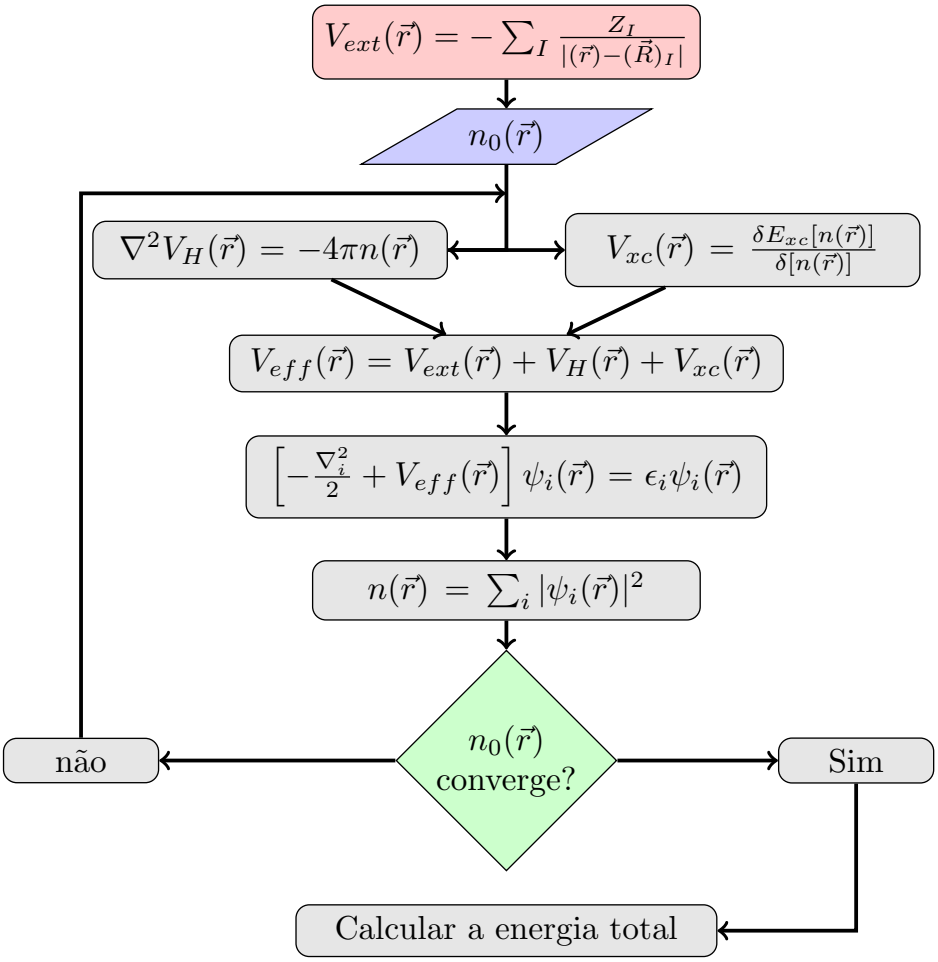

Figura 3.1 - Diagrama esquemático do processo para encontrar as soluções autoconsistente da equação (3.21) de Kohn-Sham.

i) Inicialmente estabelece o valor para a densidade eletrônica do sistema $n_0(\boldsymbol{r})$, somando as densidades de cada átomos completamente isolados nas suas posições atômicas, com o que se faz a primeira tentativa .

ii) Com a densidade de carga $n_0(\boldsymbol{r})$, determina-se o valor do potencial de Hartree $V_H(\boldsymbol{r})$ e os potenciais de troca e correlação $V_{xc}(\boldsymbol{r})$ e, consequentemente, o valor do potencial efetivo V_{eff} é obtido.

iii) Em seguida, resolve-se a equação (3.21) de KS para obter as novas funções de onda, que serão utilizadas para construir uma nova densidade $n(\boldsymbol{r})$ mais acurada.

iv) Compara-se a nova densidade eletrônica $n(\boldsymbol{r})$ obtida no passo (*iii*) com a densidade $n_0(\boldsymbol{r})$ da primeira tentativa. Após a comparação há a possibilidade de convergir ou de não convergir. A convergência é atingida quando o valor de $n(\boldsymbol{r})$ for menor que o valor de $n_0(\boldsymbol{r})$. Neste caso, $n(\boldsymbol{r})$ é adotado como valor de saída e será a nova densidade eletrônica do estado fundamental do sistema e, como consequência, calcula-se as propriedades eletrônicas, como a estrutura de bandas, condutância e corrente elétrica. A não convergência acontece quando o resultado de $n(\boldsymbol{r})$ é maior que o valor de $n_0(\boldsymbol{r})$. Diante disso, todo o processo descrito a partir do passo (*ii*) é repetido com o novo valor da densidade eletrônica $n(\boldsymbol{r})$, até que alcance a convergência.

3.2 Cálculo das propriedades de transportes

As propriedades de transporte, corrente e condutância quântica, serão obtidas a partir da formula de Landauer [150], através da execução do software WanT, que é um complementação do pacote do Quantum Espresso [148, 149].

O formalismo de Landauer [151] é geralmente usado para obter as características de transporte eletrônico em dimensão atômica, descrevendo a corrente elétrica através de um condutor em termos da transmitância eletrônica. O entendimento desse método torna-se esclarecido quando adotamos contatos semi-infinitos conectados ao dispositivo central, ou seja, um contato semi-infinitos conectado do lado esquerdo (contato 1) e outro do lado direito (contato 2) do dispositivo (condutor), como mostra a fig. (3.2).

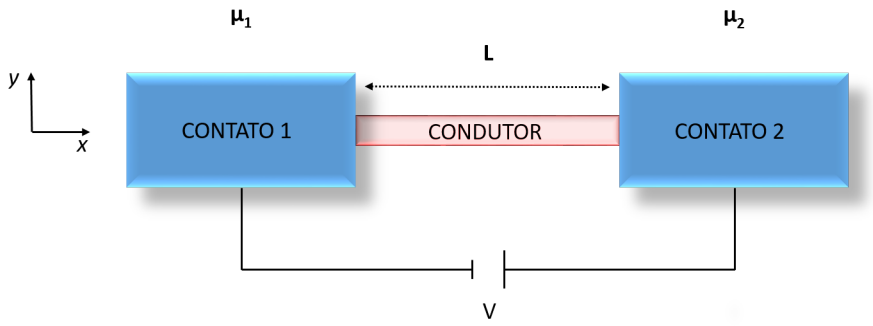

Figura 3.2 - Modelo esquemático de material condutor disposto entre dois contatos através dos quais um potencial externo é aplicado, introduzindo os potenciais químicos μ_1 e μ_2. Adaptado da fonte [150].

Os contatos são classificado como transparente, i.e., os elétrons movem-se dos contatos para o condutor com probabilidade mínima de ser refletido. Com o intuito de

calcular a corrente elétrica, um potencial deve ser aplicado no condutor por meio do contato 1 (lado esquerdo) e contato 2 (lado direito), que induzira um fluxo de elétrons os quais encontraram uma barreia ao passar na interface entre o contato 1 e o condutor. Por causa dessa barreira, será estabelecida uma probabilidade de transmissão dos elétrons através do condutor. Dessa forma, determina-se a corrente total I que passa pelo condutor como [150],

$$I = I_1 + I_2, \tag{3.23}$$

onde I_1 é a corrente que parte do contato 1 da esquerda para direita e I_2 a corrente do contato 2 da direita para a esquerda. A corrente I_1 pode ser escrita da seguinte forma [150]:

$$I_1 = \frac{e}{L}\sum_{\boldsymbol{k}} \boldsymbol{v} T_1 f_1(E) = \frac{e}{L}\sum_{\boldsymbol{k}} \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial \boldsymbol{k}} T_1 f_1(E), \tag{3.24}$$

sendo e a carga do elétron, T_1 a probabilidade de transmissão do elétron, ou seja, a probabilidade dos elétrons deslocarem-se da esquerda para direita através da barreira na interface contatos-condutor, $f_1(E)$ a função de Fermi-Dirac, e $\boldsymbol{v}$ a velocidade de grupo dos elétrons que é dado por,

$$\boldsymbol{v} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial \boldsymbol{k}}. \tag{3.25}$$

Realizando a modificação da equação (3.24) de somatório para integral, procedendo da mesma forma de um gás de elétrons livres, onde

$$\sum_{\boldsymbol{k}} \longrightarrow 2\mathrm{x}\frac{L}{2\pi}\int d\boldsymbol{k} \tag{3.26}$$

a corrente I_1 da expressão (3.24) pode ser escrita como,

$$I_1 = \frac{2e}{h}\int_{E_f+\mu_2}^{E_f+\mu_2} T_1(E) f_1(E)\frac{\partial E}{\partial \boldsymbol{k}} d\boldsymbol{k} = \frac{2e}{h}\int_{E_f+\mu_1}^{E_f+\mu_2} T_1(E) f_1(E) dE. \tag{3.27}$$

Fazendo o mesmo processo da equação (3.27) obtém-se uma expressão para I_2 conforme a,

$$I_2 = \frac{2e}{h}\int_{E_f+\mu_2}^{E_f+\mu_1} T_2(E) f_2(E) dE. \tag{3.28}$$

Substituindo as equações (3.27) e (3.28) na (3.23), considerando que os potenciais são pequenos e que há conservação de corrente na interface contatos-condutor, podemos admitir

que a as probabilidades de transmissão são iguais, ou seja, $T_1(E) = T_2(E) = T(E)$, logo

$$I = \frac{2e}{h} \int_{E_f+\mu_1}^{E_f+\mu_2} T(E)(f_1 - f_2)dE. \tag{3.29}$$

Considerado que são pequenos os potencias químicos (μ_1, μ_2), então podemos fazer uma expansão de Taylor para a distribuição de Fermi-Dirac, onde $f_1 - f_2 \approx -(\mu_1 - \mu_2)\frac{\partial f}{\partial E}$, e assim a corrente I pode ser rescrita como,

$$I = \frac{2e}{h}(\mu_1 - \mu_2) \int_{E_f+\mu_1}^{E_f+\mu_2} T(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) dE. \tag{3.30}$$

Podemos fazer a aproximação $\frac{\partial f}{\partial E} \approx -\delta(E - E_f)$ desde que a temperatura seja baixa, isto é, $T \longrightarrow 0$. Assim, a (3.30), resulta em

$$I = \frac{2e}{h}(\mu_1 - \mu_2) \int_{E_f+\mu_1}^{E_f+\mu_2} T(E)\delta(E - E_f)dE. \tag{3.31}$$

Agora usufruindo da propriedade da função delta de Dirac, onde $\int F(x)\delta(x - a)dx = F(a)$, temos

$$I = \frac{2e}{h}(\mu_1 - \mu_2)T(E_f) \tag{3.32}$$

e dessa forma a condutância será dada por

$$G_c = \frac{2e}{h}T(E_f). \tag{3.33}$$

A equação de Landauer (3.34) calcula a condutância do sistema, onde $T(E_f)$ é a transmitância na energia de Fermi E_f. A transmitância $T(E_f)$ é proporcional à probabilidade de um elétron ultrapassar a barreira entre os contatos-condutor.

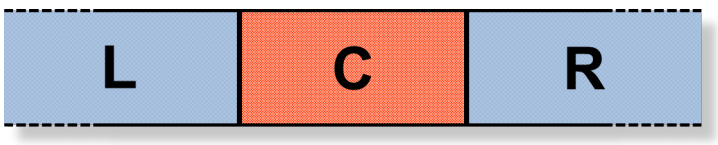

Figura 3.3 - Condutor (C) conectado entre as às derivações semi-infinitas L e R. Adaptado da fonte [152].

Para o caso geral, podemos dizer que $T(E)$ é a soma das probabilidades de transmitância dos elétrons serem injetado em uma certa região de seção transversal L (lado esquerdo) acoplado em um dispositivo central (C) e sair através de outra região de seção transversal R (lado direito), como mostra a figura (3.34), sendo escrita em relação das

funções de Green retardada e avançada, através da fórmula de Fisher e Lee [150]:

$$T(E) = T_r(\Gamma_L G_C^r \Gamma_R G_C^a), \tag{3.34}$$

em que T_r é o traço, Γ_L e Γ_R são funções que descreve os acoplamentos dos trechos dos lados esquerdo e direito do dispositivo central (C), e G_C^r e G_C^a as funções de Green retardada e avançada do dispositivo [152].

3.3 Cálculo das propriedades ópticas

As caracteristicas ópticas serão obtidas com cálculo da função dielétrica complexa $\epsilon_{\alpha,\beta}(\omega)$, que será determinada com o auxilio da execução do software "epsilon.x", que é um complemento do pacote do Quantum Espresso [148, 149]. O software "epsilon.x" [153] utiliza a teoria de perturbação adiabática. A parte imaginária do tensor função dielétrica é dada por

$$\begin{aligned}
\epsilon_{2_{\alpha,\beta}}(\omega) &= \frac{4\pi e^2}{\Omega N_{\mathbf{k}} m^2} \sum_{n,\mathbf{k}} \frac{df(E_{\mathbf{k},n})}{dE_{\mathbf{k},n}} \frac{\eta\omega \hat{\mathbf{M}}_{\alpha,\beta}}{\omega^4 + \eta^2\omega^2} + \\
&\quad + \frac{8\pi e^2}{\Omega N_{\mathbf{k}} m^2} \sum_{n\neq n'} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hat{\mathbf{M}}_{\alpha,\beta}}{E_{\mathbf{k},n'} - E_{\mathbf{k},n}} \frac{\Gamma\omega f(E_{\mathbf{k},n})}{\left[(\omega_{\mathbf{k},n'} - \omega_{\mathbf{k},n})^2 - \omega^2\right]^2 + \Gamma^2\omega^2}
\end{aligned} \tag{3.35}$$

e a parte real consegui-se da transformação de Kramers-Kronig:

$$\begin{aligned}
\epsilon_{1_{\alpha,\beta}}(\omega) &= 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_{2_{\alpha,\beta}}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \\
&= 1 - \frac{4\pi e^2}{\Omega N_{\mathbf{k}} m^2} \sum_{n,\mathbf{k}} \frac{df(E_{\mathbf{k},n})}{dE_{\mathbf{k},n}} \frac{\omega^2 \hat{\mathbf{M}}_{\alpha,\beta}}{\omega^4 + \eta^2\omega^2} + \\
&\quad + \frac{8\pi e^2}{\Omega N_{\mathbf{k}} m^2} \sum_{n\neq n'} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hat{\mathbf{M}}_{\alpha,\beta}}{E_{\mathbf{k},n'} - E_{\mathbf{k},n}} \frac{\left[(\omega_{\mathbf{k},n'} - \omega_{\mathbf{k},n})^2 - \omega^2\right] f(E_{\mathbf{k},n})}{\left[(\omega_{\mathbf{k},n'} - \omega_{\mathbf{k},n})^2 - \omega^2\right]^2 + \Gamma^2\omega^2},
\end{aligned} \tag{3.36}$$

sendo Γ e η os parâmetros que suaviza os somatórios em $\mathbf{k}$ e os elementos de matriz $\hat{\mathbf{M}}_{\alpha,\beta}$ são dados por

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{M}}_{\alpha,\beta} &= \langle u_{\mathbf{k},n'} | \hat{\mathbf{p}}_\alpha | u_{\mathbf{k},n} \rangle \langle u_{\mathbf{k},n} | \hat{\mathbf{p}}_\beta^\dagger | u_{\mathbf{k},n'} \rangle \\
&\propto u^\star_{\mathbf{k},n'}(\mathbf{r}) \frac{d}{dx_\alpha} u_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) u^\star_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) \frac{d}{dx_\beta} u_{\mathbf{k},n'}(\mathbf{r}),
\end{aligned} \tag{3.37}$$

sendo $|u_{\mathbf{k},n}\rangle$ o fator da função de Bloch de uma partícula obtidas do cálculo de DFT com o auxilio da execução do software Quantum Espresso no modo "scf"(*self-consistent field*), e $\hat{\mathbf{p}}_\alpha$ é o dipolo elétrico.

O índice de refração ($n_{\alpha,\beta}$) e o coeficiente de aniquilação ($\kappa_{\alpha,\beta}$) estão diretamente relacionados à função dielétrica do material, sendo escritos como

$$n_{\alpha,\beta}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left(\varepsilon_{1_{\alpha,\beta}}(\omega)^2 + \varepsilon_{2_{\alpha,\beta}}(\omega)^2\right)^{1/2} + \varepsilon_{1_{\alpha,\beta}}(\omega)\right)^{1/2} \tag{3.38}$$

$$\kappa_{\alpha,\beta}(\omega\quad) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left(\varepsilon_{1_{\alpha,\beta}}(\omega)^2 + \varepsilon_{2_{\alpha,\beta}}(\omega)^2\right)^{1/2} - \varepsilon_{1_{\alpha,\beta}}(\omega)\right)^{1/2}. \tag{3.39}$$

Com o índice de refração e o coeficiente de aniquilação obtidos, calcula-se a absorção óptica α_{jj} através da equação:

$$\alpha_{\alpha,\beta}(\omega) = \frac{2\kappa_{\alpha,\beta}(\omega)\omega}{c}, \tag{3.40}$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo.

Capítulo 4

Estudo *ab initio* de nanotubos de carbono, boro e nitrogênio

Nanotubos de carbono de paredes simples e múltiplas vêm sendo objeto de estudo teórico e experimental, por apresentarem uma natureza físico-químico peculiar, garantindo um lugar de destaque na nanociência e nanotecnologia, com potencialidade de múltiplas aplicações [154–162]. Como visto no capítulo 2, os CNTs são gerados teoricamente enrolando-se uma folha de grafeno (monocamada com arranjo hexagonal de carbono) (h-CC). Sendo assim , a busca por estruturas (ou modelos estruturais) estáveis, tanto geométrica como eletronicamente, tem sido concentrada na substituição de átomos de carbono (C) por outros elementos químicos que possibilitem a hibridização sp^2, tais como, boro (B) e nitrogênio (N), com o propósito de obter novos arranjos estruturais semelhantes ao grafeno, que é uma estrutura relevante para aplicações na ciência experimental e na eletrônica [163–165].

O estudo teórico da estrutura h-CC, onde os átomos de carbono são substituídos de forma seletiva por boro e nitrogênio, foram realizados por meio de cálculos *ab initio*, usando DFT, visando obter novas redes hexagonais constituídas por carbono-boro(h-CB), carbono-nitrogênio (h-CN) e boro-nitrogênio (h-BN), como apresentado na fig. 4.1 [166]. De acordo com suas características elétricas, os modelos h-CN e h-CB foram classificados como metálicos, enquanto a estrutura h-BN apresentou propriedade elétrica semicondutora, com um *gap* de $0,52\ eV$. No entanto, o arranjo estrutural h-BN, é normalmente considerado um isolante ou semicondutor, com *gap* em torno de $5,5\ eV$ [6, 7].

As estruturas h-CB, h-CN e h-BN, assim como o grafeno, podem ser enroladas em diferentes direções para gerar nanotubos. Trabalhos feitos sobre nanotubos de BN, BC_2N e BC_3 [167–169], mostraram que os nanotubos BN são eletronicamente isolantes, independe da sua helicidade, apresentando estabilidade química e térmica. A diferença no *gap* da banda entre os nanotubo BC_2N e BC_3 está vinculada ao aumento da composição (C). Em outra análise, os nanotubos BN foram classificados como semicondutores, por demonstrarem um pequeno *gap* nas estruturas de bandas, dependendo da quiralidade e das dimensões dos nanotubos [170, 171]. Além disso, a estabilidade dos nanotubos é um fator importante a ser considerado no processo de otimização geométrica. Como foi

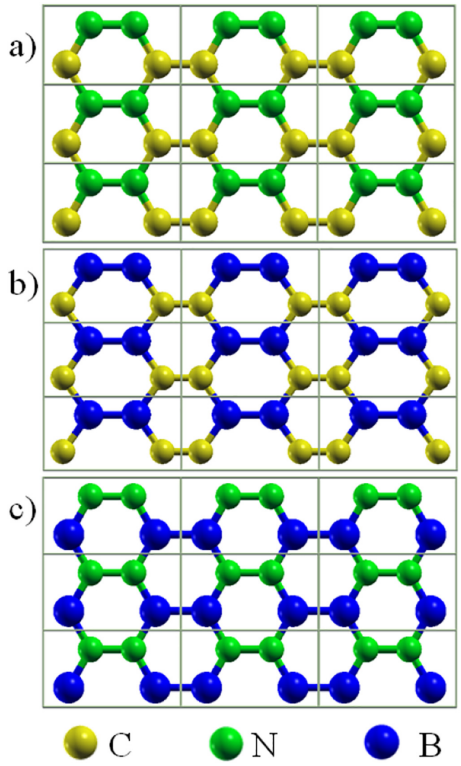

Figura 4.1 - Modelos de arranjos estruturais de monocamadas semelhante ao grafeno composto por boro e nitrogênio: (a) CN, (b) CB e (c) BN.

demonstrado no estudo experimental e teórico [172, 173], CNTs com diâmetros em torno de $0,4\ nm$ são menos estáveis.

Neste capítulo serão mostrados os resultados do estudo sistemático dos modelos nanotubulares da rede hexagonal CN, CB e BN, usando cálculos *ab initio* nas geometrias *zig-zag* e *armchair* (CNNT, CBNT, BNNT). A estabilidade das estruturas será apresentada na seção 4.1 e as relações das propriedades eletrônicas com o diâmetro das estruturas em *zig-zag* e *armchair* serão relatadas na seção 4.2.

Todos os resultados dos cálculos numéricos *ab initio* das seções 4.1 e 4.2 foram obtidos por DFT, conforme o método computacional descrito na subseção 3.1.8 do capítulo 3. Utilizamos o algoritmo BFGS quase-Newtoniano na otimização das estruturas CNNT, CBNT e BNNT, independentemente de restrições. Adotamos os limites de convergência de $10^{-3}\ eV/$ Å para a força e $10^{-4}\ eV$ para energia. Tomamos o intervalo de energia cinética para as funções de onda de $0,34\ keV$ e um corte de energia para a densidade de carga de $3,40\ keV$. A zona de Brillouin da supercélula foi representada por meio de uma grade formada por um conjunto de pontos no espaço k (*Monkhorst-Pack*) de 1 x 1 x 112. Usamos o funcional PBE (Perdew-Burker-Ernzerhof) [174] para calcular a densidade de estados, estrutura de bandas e as demais propriedades eletrônicas. O funcional PBE descreve a energia de troca e correlação com base na aproximação do gradiente generalizado(GGA). Utilizamos os funcionais BLYP (Becke-Lee-Yang-Parr), BP

(Becke-Perdew) e PW91 (Perdew-Wang) para verificar a influência dos funcionais no *gap* da banda do BNNT semicondutor, como mostra a tabela (4.4).

As imagens dos modelos estruturais foram obtidas usando o software *XCrySDen* [175]. Os cálculos foram realizados em todos os nanotubos isolados e infinitamente longos. A região de vácuo das supercélulas são grandes o suficiente para não levarmos em conta as interações entre os vizinhos mais próximos. Com os dados da otimização de cada arranjo atômico do nanotubo, calculamos as bandas e as densidades de estados (DOSs) totais. As propriedades de transporte, como a corrente elétrica em função da tensão, foram obtidas por meio do software WanT para transporte quântico [176]. Essa metodologia também foi utilizada nos capítulos 5 e 6.

4.1 Otimização estrutural

O estudo aqui desenvolvido leva em consideração as estruturas *zig-zag* $(n, 0)$, com $n = 3 - 9$, e *armchair* (n, n), com $n = 2 - 9$, para os nanotubos CNNT, CBNT e BNNT, gerados das monocamadas hexagonais CN, CB e BN, como mostra a fig. 4.1 [166]. Como já mencionado, adotamos um limite de convergência de otimização de 10^{-3} $eV/$ Å para força e 10^{-4} eV para energia. A fig. 4.2 mostra as representações das estruturas otimizadas dos nanotubos CNNT, CBNT e BNNT, de quiralidade *zig-zag* (5,0) e *armchair* (5,5).

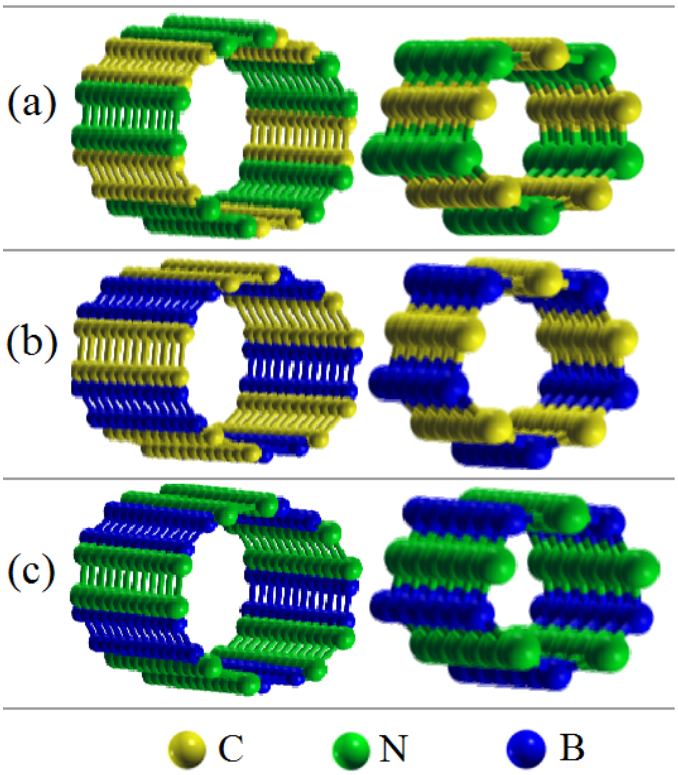

Figura 4.2 - Os modelos estruturais representativos dos nanotubos: (a) CNNT, (b) CBNT e (c) BNNT. Lado direito estrutura *zig-zag* (5,0) e lado esquerdo estrutura *armchair* (5,5).

As tabelas (4.1), (4.2) e (4.3) apresentam os comprimentos otimizados das ligações dos átomos dos nanotubos CBNT, CNNT e BNNT, respectivamente. Observamos nas três tabelas que os maiores comprimentos de ligação correspondem aos nanotubos de menor diâmetro. Entretanto, esse distanciamento interatômico tende a diminuir com o aumento do diâmetro até saturar. As ligações $C-C$ nos nanotubos *armchair* diminui com o aumento do diâmetro, enquanto no *zig-zag* tende a aumentar. Ao comparar o comprimento de ligação dos átomos do nanotubo CBNT com os da rede hexagonal CB (h-CB), verifica-se que possuem os mesmos distanciamentos, onde os comprimentos de ligações das redes h-CB são $d_{C-C} = 1,33$ Å, $d_{C-B} = 1,56$ Å e $d_{B-B} = 1,65$ Å [177]. O nanotubo CBNT *armchair* apresentou um aumento na ligação $C-C$, à medida que a ligação $C-C$ no CBNT *zig-zag* diminui.

Em nossa análise o CNNT difere dos outros nanotubos. Verificamos que os nanotubos (2,2), (3,0) e (4,0) de menores diâmetros são instáveis e os hexágonos repelem-se mutuamente. O motivo disso está relacionado à maior eletronegatividade de N em comparação com B. Além do mais, a ligação $N-N$ é simples e fraca quando comparada com as ligações $B-B$. Dessa forma, a frágil ligação facilita a ruptura da ligação $N-N$. Porém, a ligação fica mais resistente com o aumento do diâmetro, tornando os nanotubos estáveis.

Tabela 4.1 - Comprimentos das ligações químicas em (Å) após o processo de otimização geométrica para o nanotubo CBNT.

Armchair				*Zig-zag*			
Quiralidade	C-C	C-B	B-B	Quiralidade	C-C	C-B	B-B
(2,2)	1,36	1,52	1,67	(3,0)	1,33	1,60	1,64
(3,3)	1,35	1,60	1,67	(4,0)	1,35	1,54	1,60
(4,4)	1,30	1,55	1,66	(5,0)	1,40	1,52	1,64
(5,5)	1,34	1,55	1,66	(6,0)	1,40	1,52	1,64
(6,6)	1,34	1,55	1,66	(7,0)	1,40	1,52	1,64
(7,7)	1,34	1,55	1,66	(8,0)	1,40	1,52	1,64
(8,8)	1,34	1,55	1,66	(9,0)	1,40	1,52	1,64
(9,9)	1,34	1,55	1,66	-	-	-	-

Tabela 4.2 - Comprimentos das ligações químicas em (Å) após o processo de otimização geométrica para o nanotubo CNNT.

Armchair				*Zig-zag*			
Quiralidade	C-C	C-N	N-N	Quiralidade	C-C	C-N	N-N
(4,4)	1,35	1,45	1,53	(4,0)	1,45	1,46	1,50
(5,5)	1,35	1,45	1,50	(5,0)	1,43	1,45	1,48
(6,6)	1,36	1,45	1,48	(6,0)	1,40	1,44	1,49
(7,7)	1,36	1,44	1,46	(7,0)	1,39	1,43	1,48
(8,8)	1,36	1,45	1,45	(8,0)	1,38	1,43	1,47
(9,9)	1,37	1,44	1,44	(9,0)	1,38	1,43	1,47

Tabela 4.3 - Comprimentos das ligações químicas em (Å) após o processo de otimização geométrica para o nanotubo BNNT.

Armchair				*Zig-zag*			
Quiralidade	N-N	N-B	B-B	Quiralidade	N-N	N-B	B-B
(2,2)	1,53	1,45	1,75	(3,0)	1,38	1,50	1,62
(3,3)	1,46	1,44	1,71	(4,0)	1,37	1,46	1,59
(4,4)	1,45	1,43	1,71	(5,0)	1,41	1,44	1,60
(5,5)	1,44	1,43	1,70	(6,0)	1,40	1,43	1,59
(6,6)	1,44	1,43	1,70	(7,0)	1,40	1,43	1,59
(7,7)	1,44	1,43	1,70	(8,0)	1,40	1,43	1,59
(8,8)	1,44	1,43	1,70	(9,0)	1,40	1,43	1,59
(9,9)	1,44	1,43	1,70	-	-	-	-

Observamos que o comprimento das ligações $N-N$ diminui com o aumento do diâmetro. As dimensões das ligações do arranjo h-CN são $d_{C-C} = 1,39$ Å, $d_{C-N} = 1,37$ Å e $d_{N-N} = 1,35$ Å.

O comprimento de ligação $N-N$ da configuração (4,4) do CNNT apresenta o valor máximo de $1,53$ Å. Esse mesmo valor é observado também no BNNT. Esses dados corroboram para esclarecer a instabilidade do CNNT de pequenos diâmetro, pois as ligações $N-N$ para os nanotubos com pequeno diâmetro precisam ser maiores que $1,53$ Å. Verificamos que o comprimento das ligações simples $N-N$ varia entre 1,27 e 1,47 Å [178, 179].

As dimensões da rede h-BN são $d_{B-B} = 1,68$ Å, $d_{B-N} = 1,42$ Å e $d_{N-N} = 1,41$ Å. Ao compararmos esses valores com o comprimento da ligação $B-N$ do nanotubo BNNT, notamos que os comprimentos dessas ligações aumentam para a estrutura *armchair*. Isso pode estar relacionado à diminuição da hibridização sp^2 entre boro-nitrogênio. Verificamos que os comprimentos das ligações $B-B$ são os maiores entre todas as ligações, comparáveis com às da rede h-BN.

4.2 Estrutura eletrônica dos nanotubos

As figs. 4.3 - 4.8 mostram as estruturas das bandas dos nanotubos CBNTs, CNNTs e BNNTs. Nas figs. 4.3 e 4.4 exibimos as estruturas de bandas dos CBNTs *armchair* e *zig-zag*, respectivamente, indicando um comportamento metálico dos CBNTs, independentemente da geometria e do diâmetro. Isso é característico também da rede h-CB [166].

As estruturas das bandas dos nanotubos CNNTs de quiralidade (4,4) e (5,5) da fig. 4.5 revelam a propriedade semicondutora dos dois nanotubos. O *gap* da banda do CNNT (4,4)[(5,5)] é indireto com valor de $0,01$ eV [$0,273$ eV]. As outras bandas evidenciam

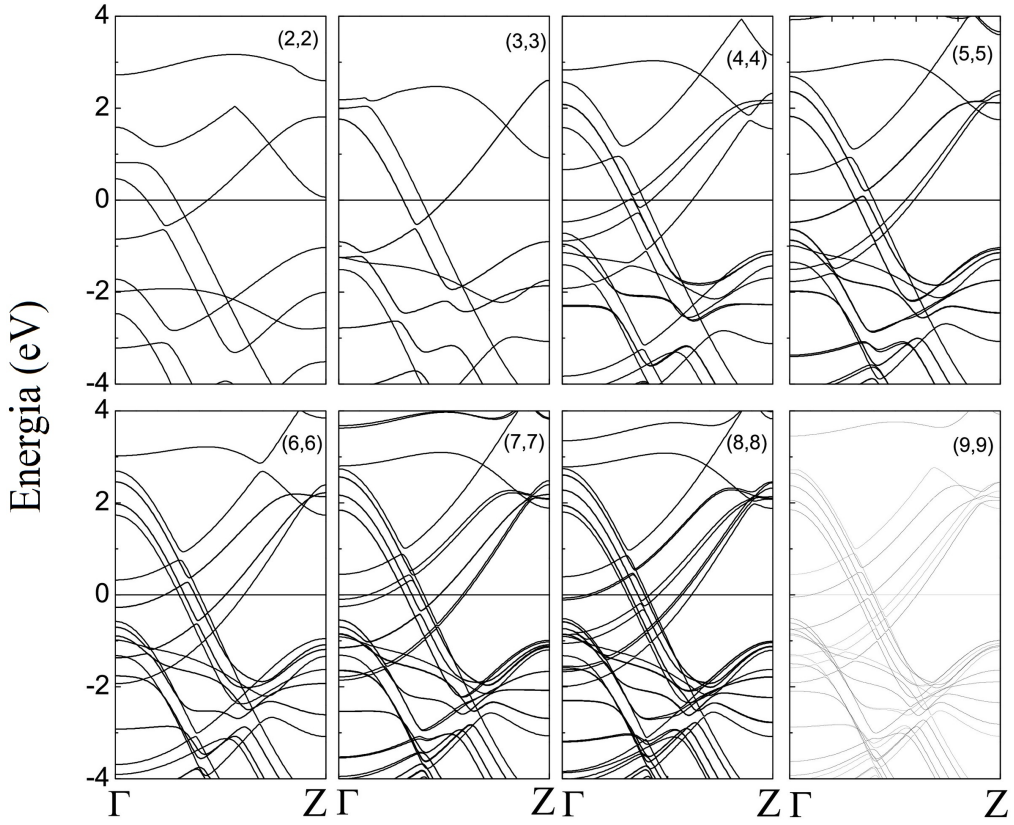

Figura 4.3 - Estruturas da banda do CBNT de quiralidade *armchair* para diferentes diâmetros. A geometria dos nanotubos é exibida nas figuras.

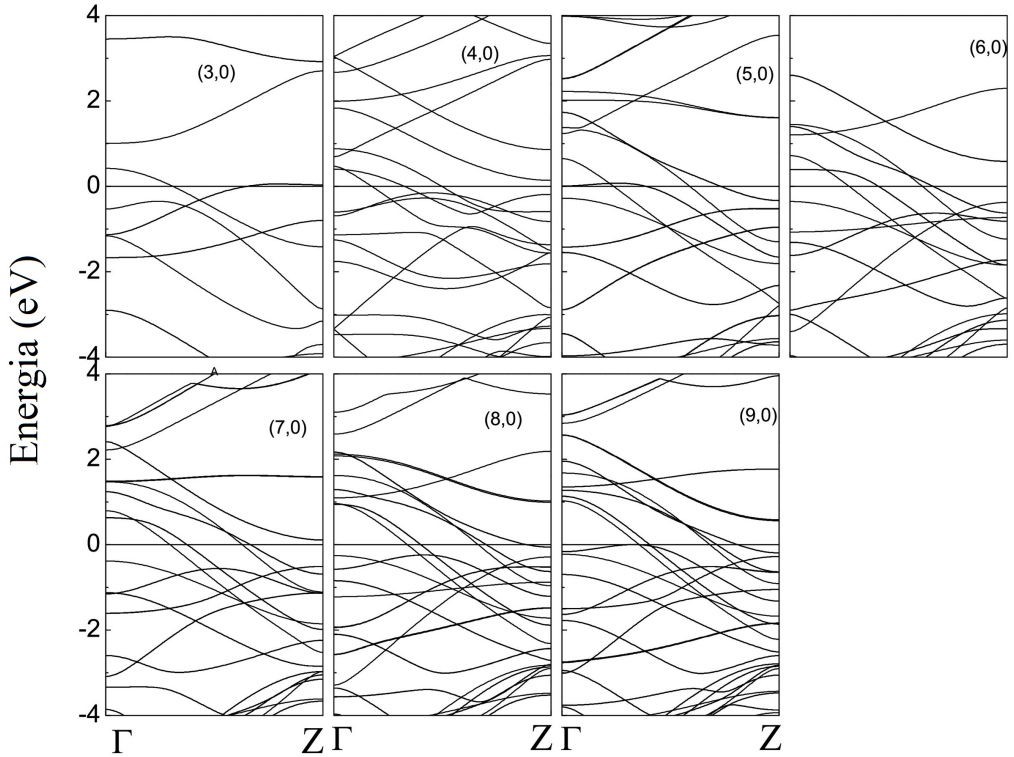

Figura 4.4 - Estruturas da banda o CBNT na versão *zig-zag* para diferentes diâmetros. A geometria dos nanotubos é indicada nas figuras.

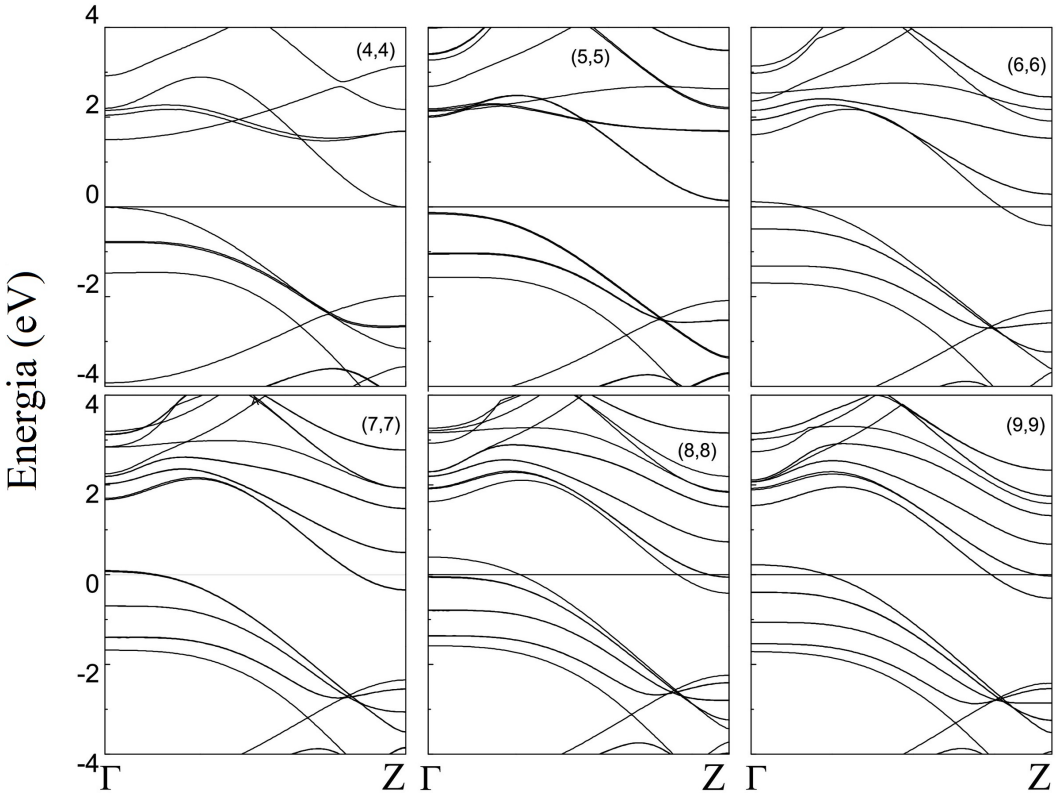

Figura 4.5 - Estruturas da banda do CNNT de helicidade *armchair* para diferentes diâmetros. A geometria dos nanotubos é mostrada nas figuras.

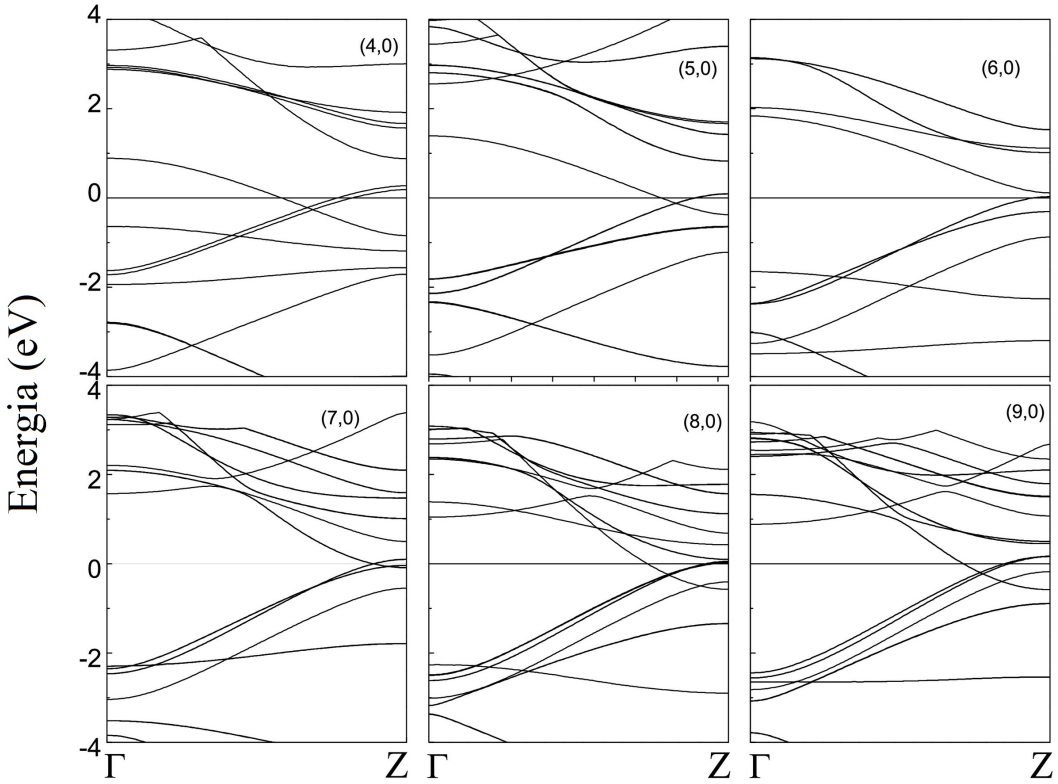

Figura 4.6 - Estruturas da banda do CNNT de geometria *zig-zag* para diferentes diâmetros. A geometria dos nanotubos é assinalada nas figuras.

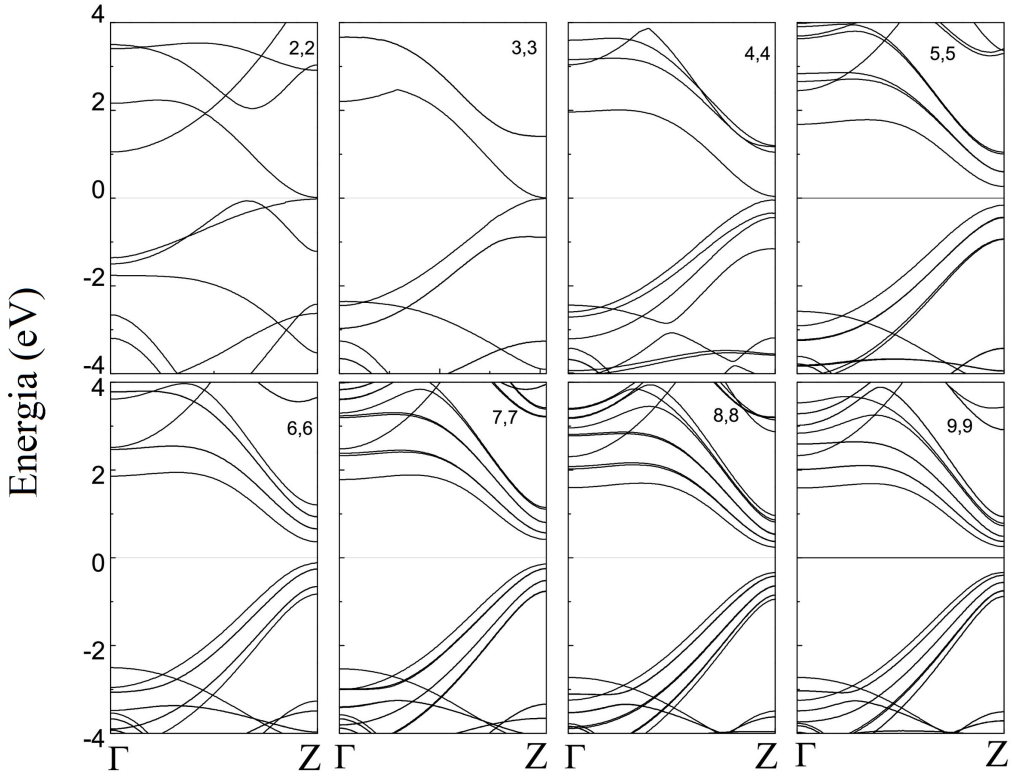

Figura 4.7 - Estruturas da banda do BNNT quiralidade *armchair* para diferentes diâmetros. A geometria dos nanotubos é apresentada nas figuras.

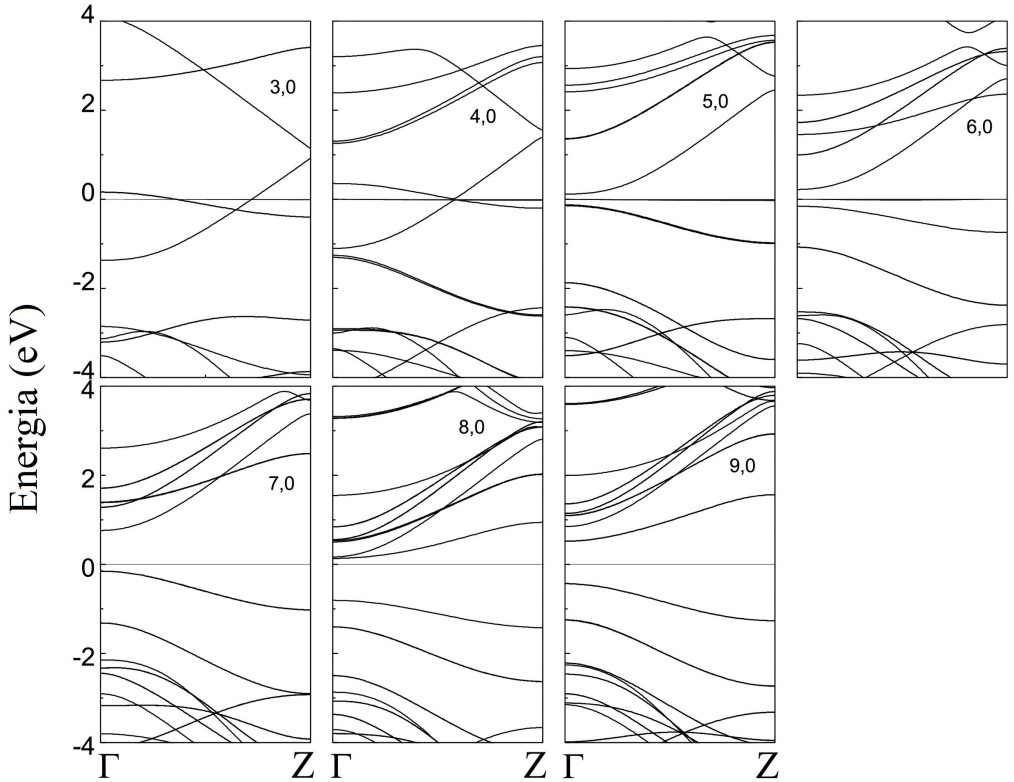

Figura 4.8 - Estruturas da banda do BNNT na versão *zig-zag* para diferentes diâmetros. A geometria dos nanotubos é expressa nas figuras.

caráter metálico do CNNTs, como no arranjo h-CN [166]. No entanto, Chai e colaboradores [170] fizeram um estudo com nanotubos de carbono e nitrogênio de superfície irregular em que apresentaram estrutura de banda com *gap* direto dependente do diâmetro e da quiralidade.

Os BNNTs diferem dos CBNTs e CNNTs, pois exibem comportamento semicondutor para os nanotubos com $n \geq 5$, independentemente da quiralidade e tamanho do diâmetro, como indicam as estruturas das bandas nas figs. 4.7 e 4.8. Além disso, são semicondutores com banda de *gap* direto.

Os *gaps* dos BNNTs *armchair* e *zig-zag* crescem conforme o diâmetro aumenta até atingir a saturação, isso ocorre porque quanto maior o diâmetro mais estáveis são os nanotubos. O maior *gap* é observado no BNNT *zig-zag* (9,0). As larguras dos *gaps* das bandas no nanotubo BNNT *zig-zag* variam entre $0,243\ eV$ e $0,959\ eV$, referentes às quiralidades (5,0) e (9,0), respectivamente. As estruturas de bandas do BNNT *armchair* mostram que as larguras das bandas são menores e variam entre $0,431\ eV$ e $0,594\ eV$, correspondentes às geometrias (5,5) e (9,9), respectivamente. Essa expressiva redução dos *gaps* pode ser atribuída aos fortes efeitos de hibridização provenientes do dobramento da rede h-BN. Os *gaps* de energia das bandas do BNNT *zig-zag* (*armchair*) adquirem estabilidade para $n > 8$, com valores de $0,95\ eV$ ($0,59\ eV$).

Na tabela (4.4) encontram-se os valores do *gap* dos BNNTs. Esses valores foram obtidos por quatro funcionais diferentes para a energia de troca e correlação. Os cálculos foram efetuados de forma sistemática, com o intuito de verificar a natureza das conformações aqui estudados.

Tabela 4.4 - *Gap* da banda em (eV) do BNNT na versão *armchair* e *zig-zag* .

Armchair					*Zig-zag*				
Quiralidade	BLYP	BP	PW91	PBE	Quiralidade	BLYP	BP	PW91	PBE
(4,4)	0,16	0,11	0,11	0,09	(5,0)	0,32	0,26	0,25	0,24
(5,5)	0,50	0,46	0,45	0,41	(6,0)	0,46	0,40	0,41	0,37
(6,6)	0,56	0,51	0,50	0,48	(7,0)	0,97	0,92	0,92	0,90
(7,7)	0,63	0,59	0,58	0,56	(8,0)	0,98	0,97	0,96	0,95
(8,8)	0,65	0,60	0,60	0,57	(9,0)	1,00	0,98	0,97	0,95
(9,9)	0,66	0,62	0,61	0,59	-	-	-	-	-

Verifica-se na tabela (4.4) que o funcional BLYP (Becke-Lee-Yang-Parr) gerou os maiores valores dos *gaps* das bandas, enquanto o funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) produziu os menores valores. Por outro lado, os valores produzidos pelos funcionais PW91 (Perdew-Wang) e BP (Becke-Perdew) são muito similares. Além disso, as estimativas dos valores gerados pelos funcionais indicam que os *gaps* das bandas são qualitativamente iguais para todas as conformações. Usamos os mesmo funcionais e proce-

dimento nos cálculos para o CNNT, onde consideramos apenas a natureza semicondutora do nanotubo. Os valores dos *gaps* do CNNT de quiralidade (4,4) são $0,16$ (eV) (BLYP), $0,06$ (eV) (BP), $0,04$ (eV) (PW91), e de geometria (5,5) valem $0,39$ (eV), $0,30$ (eV) e $0,30$ (eV), respectivamente. A análise das características metálica e semicondutora de todos os nanotubos presentes neste estudo demonstram que não há qualquer dependência da escolha dos funcionais.

As figs. 4.9 e 4.10 mostram as densidade de estados (DOS) dos BNNTs *armchair* e *zig-zag*, respectivamente. As DOS corroboram com as estruturas de bandas do BNNTs, explicitando a natureza metálica e semicondutora do nanotubo *armchair* e *zig-zag*. Observamos ainda o comportamento semicondutor para o $(n \geq 5)$ e metálico para o $(n \leq 4)$, análogo as bandas. Além do mais, as DOS apresentam os mesmos *gaps* das estruturas de bandas.

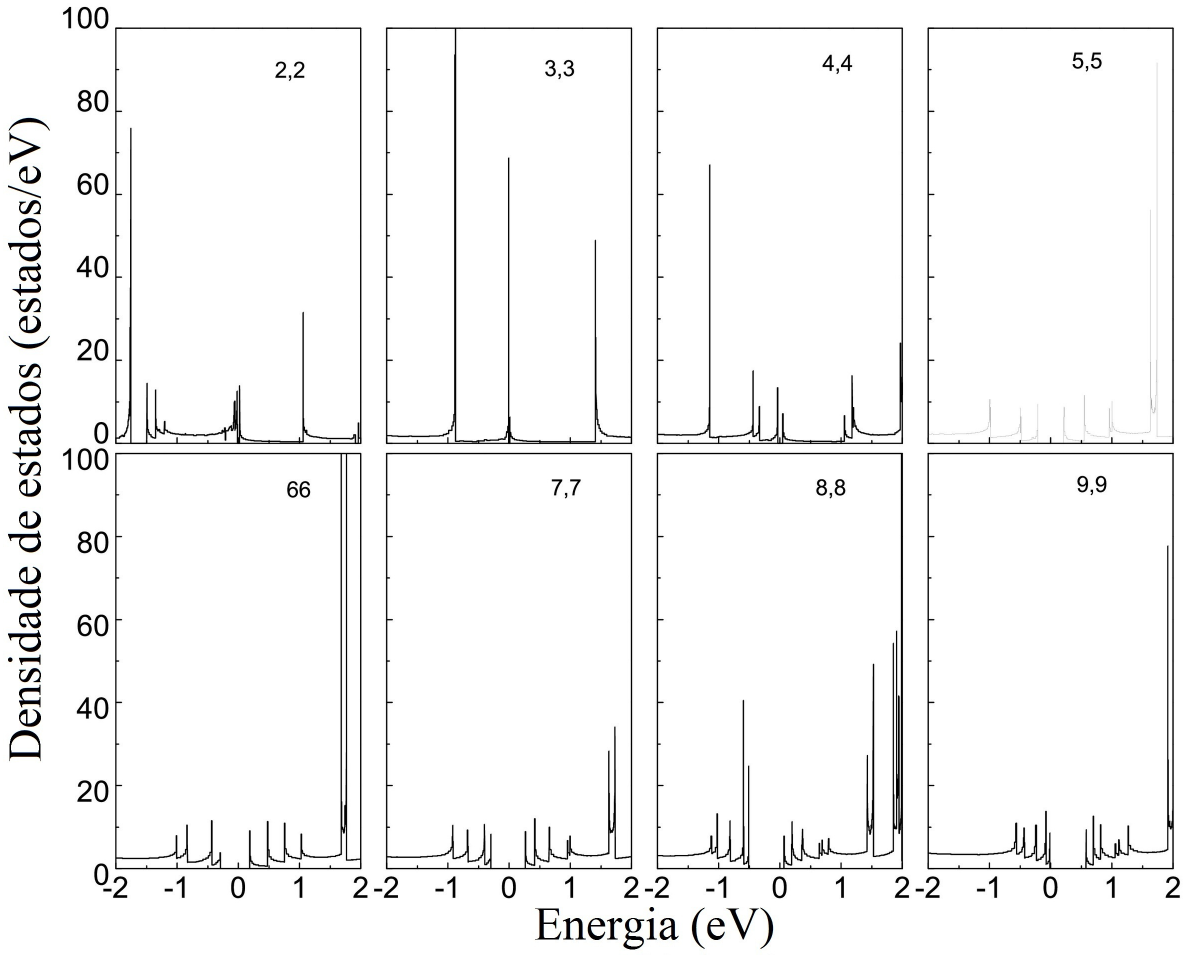

Figura 4.9 - Densidade de estados (estados/eV) do BNNT de quiralidade *armchair* para diferentes diâmetro. A quiralidade dos nanotubos é mostrada nas figuras.

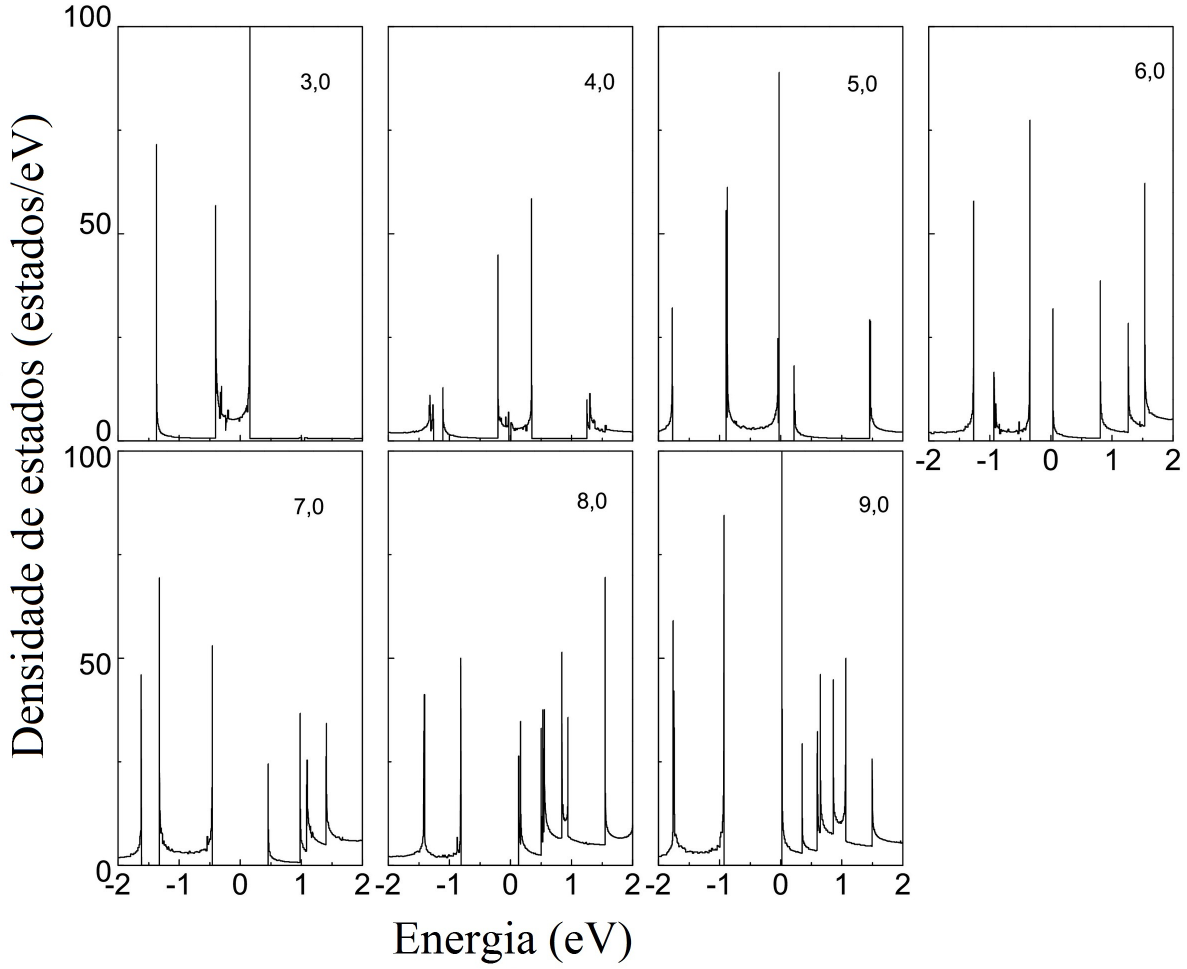

Figura 4.10 - Densidade de estados (estados/eV) do BNNT de helicidade *zig-zag* para diferentes diâmetro. A quiralidade dos nanotubos é exibida nas figuras.

A fig. 4.11 exibe as correntes eletrônicas em função da tensão de todas as conformações do BNNT, CNNT e CBNT. Notamos nas figs. 4.11 (a) e (b) a natureza semicondutora dessas estruturas, onde a menor condutância pertence ao BNNT *armchair* [(*zig-zag*)] (9,9) vinho e [(9,0) vinho], respectivamente. As maiores condutâncias são atribuídas às geometrias (2,2) (preto) e (3,0) (preto), classificadas como metálicas de quiralidade *armchair* e *zig-zag*, respectivamente. O aspecto metálico é majoritário no CBNT, pois apresentam valores de condutância mais elevados, como pode ser visto nas figs. 4.11 (c) e (d).

O CNNT de característica metálica, quando comparado com CBNT, possui valores de condutância menos acentuados, observado nas figs. 4.11 (a) e (b). Porém, quando comparamos os valores da condutância das estruturas *armchair* com a quiralidade em *zig-zag*, verifica-se que os valores da condutância de geometria *armchair* tendem a ser mais elevados. É importante ressaltar que os nanotubos BNNT, CBNT e CNNT têm condutância superior as monocamadas hexagonais BN, CB, e CN [166].

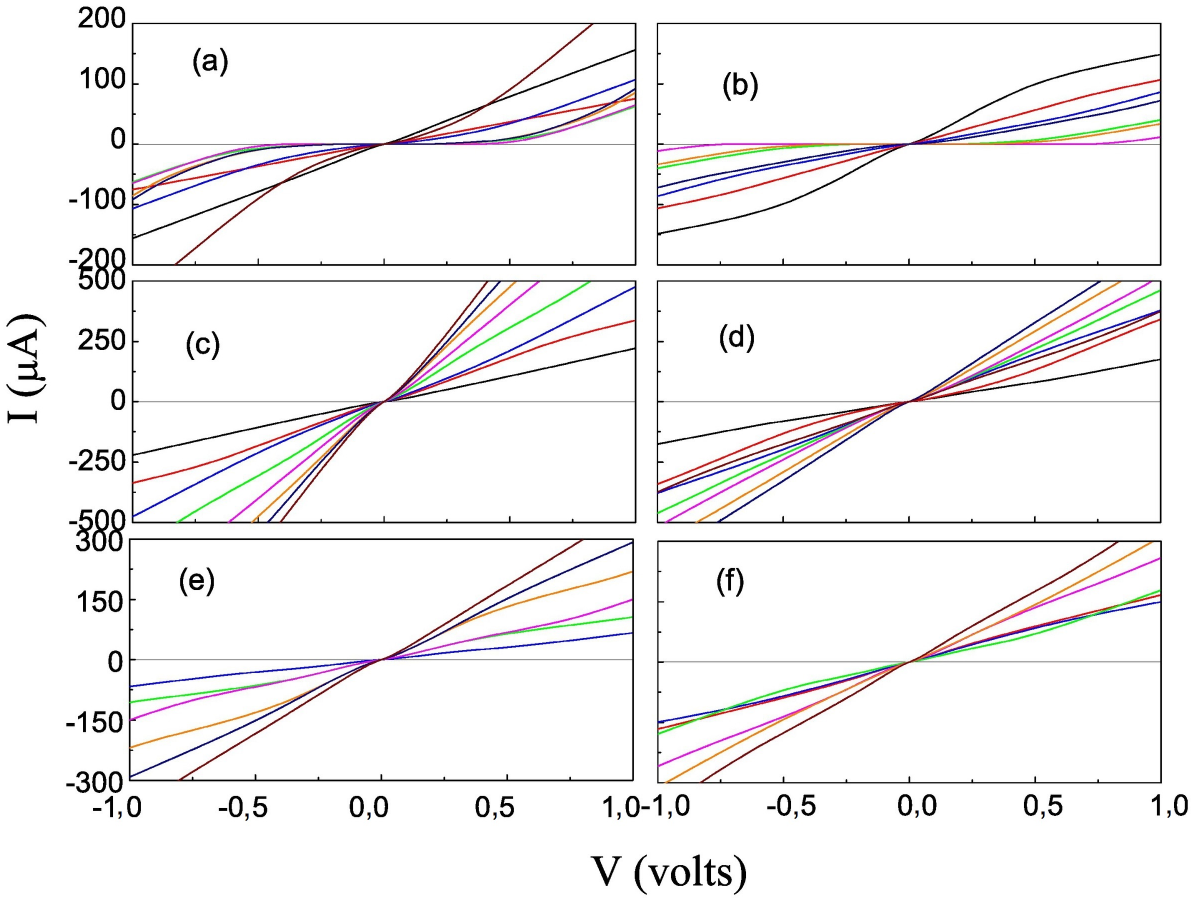

Figura 4.11 - Corrente em função da tensão para nanotubos *armchair* (2,2) preto, (3,3) vermelho, (4,4) azul, (5,5) verde, (6,6) magenta, (7,7)laranja, (8,8) marinho e (9,9) vinho. Em (a) BNNT, (c) CBNT e (e) CNNT. Para nanotubos em *zig-zag* (3,0) preto, (4,0) vermelho, (5,0) azul, (6,0) verde, (7,0) marinho, (8,0) laranja e (9,0) vinho. Em (b) BNNT, (d) CBNT e (f) CNNT. Nos gráficos não estão plotados as quiralidades do CNNT (2,2), (3,0) e (3,3).

Com a finalidade de compreender as características da adsorção no modelo estrutural BNNT, no próximo capítulo será abordado o estudo da adsorção de átomos e pequenas moléculas nesses nanotubos com geometria *zig-zag* (5,0) e *armchair* (5,5).

Capítulo 5

Estudo funcional da densidade de adsorção de átomos e moléculas em nanotubos BN de parede simples

A adsorção de átomos e pequenas moléculas em IBNNTs (nanotubo nitreto de boro isolante) veem sendo investigado via cálculos *ab initio* com o propósito de compreender as características estruturais, ópticas e eletrônicas dessas estruturas [94, 101, 180–185]. De forma geral, os efeitos das interatividades dos átomos e moléculas nas propriedades físicas e químicas dos nanomateriais são relevantes, visto que o nosso entendimento acerca desse assunto ainda é limitado. Estudos teóricos via DFT e análises experimentais têm sido fundamentais para entender melhor a adsorção de átomo e moléculas em nanomateriais, com perspectivas futuras de várias aplicações eletrônicas baseadas em sensores [186–195].

Diversos trabalhos sobre adsorção de pequenas moléculas como H_2, O_2, CO, CO_2, NO, NO_2, NH_3 em IBNNT foram desenvolvidos [94, 101, 180–185, 196, 197] empregando cálculos *ab initio*, com finalidade de melhor entender o processo de adsorção, considerando as características estruturas e eletrônicas do complexo formado pela adsorção. As investigações minuciosas teóricas e experimentais das propriedades físico-químicas das estruturas formadas pela adsorção são importantes para o avanço tecnológico de nanomateriais.

Com o intuito de verificar e comparar a estabilidade do IBNNT e BNNT, foram realizado cálculos *ab initio* nas versões IBNNT(5,0) e IBNNT(5,5) com as mesmas dimensões, quantidade de átomos e parâmetros de convergência do BNNT(5,0) e BNNT(5,5). O IBNNT(5,0)[(5,5)] possuí energia de $(-181,46$ eV/átomo$)[(-181,74$ eV/átomo$)]$, enquanto o BNNT(5,0)[(5,5)] possuí energia de $(-180,76$ eV/átomo$)[(-180,91$ eV/átomo$)]$, dessa forma, o IBNNT(5,0)[(5,5)] são ligeiramente mais estáveis energeticamente que o BNNT(5,0)[(5,5)]. Essa diferença de estabilidade deve está relacionado a ligação interatômica dos nanotubos, pois o IBNNT apresenta apenas ligações entre $B-N$, enquanto o BNNT possui ligações $B-N$, $B-B$ e $N-N$, como mostra a tabela (4.3) da seção 4.1. Ainda que o BNNT(5,0)[(5,5)] apresente estabilidade energética menor que o IBNNT(5,0)[(5,5)], é importante estuda-los devido sua característica semicondutora. Uma forma de estuda-los é através da analise da adsorção de átomo e pequenas moléculas, esse tipo de estudo é relevante pois nos possibilita compreender melhor as propriedades estru-

turais, ópticas e eletrônicas desse modelo.

Neste capítulo, examinaremos através dos cálculos *ab initio* via DFT, a adsorção de oito átomos/moléculas nos sítios do nitrogênio e do boro dos nanotubos nitreto de boro de paredes simples (BNNT), de quiralidades *zig-zag* (5,0) e *armchair* (5,5) da versão semicondutora [172]. Consequentemente, são 32 possíveis conformações, 16 de X-BNNT(5,0) e 16 de X-BNNT(5,5), onde X representa o átomo ou molécula adsorvida. Além do átomo de hidrogênio (H), foram usadas moléculas diatômicas (H_2, O_2, N_2, CO, NO) e triatômicas (CO_2, NO_2). As propriedades dos compósitos adsorvidos foram detalhadas por meio dos cálculos de estabilidade estrutural, propriedades eletrônicas, ópticas e de transporte. Na seção 5.1 será apresentada a otimização dos compostos adsorvidos. Exibimos na seção 5.2 as estruturas de bandas e as densidades de estados de todas os complexos. Os aspectos de transporte, no que se refere às correntes elétricas, são mostrados na seção 5.3. Na seção 5.4 são apresentados as propriedades ópticas dos compósitos adsorvidos com características semicondutoras.

Todos os cálculos numéricos *ab initio* foram obtidos por DFT, de acordo com o método computacional apresentado no capítulo 3. Utilizamos o algoritmo BFGS quase-Newtoniano com os limites de convergência de 10^{-4} eV para a energia e 10^{-3} $eV/$Å para a força. A convergência de corte da energia cinética é $0,34$ keV para as funções de onda e $3,40$ keV para a densidade de carga. A fim de mostrar a zona de Brillouin da supercélula, empregamos uma grade de um conjunto de pontos k *Monkhorst-Pack* 1x1x36.

Para a visualização das estruturas molecular e cristalina foi utilizado o software (*XCrySDen*) [175]. O modelo estrutural BNNT *zig-zag* (5,0) possui 40 átomos na supercélula, enquanto o BNNT *armchair* (5,5) contém 80 átomos, o que favorece a estabilidade das interações interatômicas. O comprimento e o diâmetro do BNNT *zig-zag* são $8,5$ Å e $4,0$ Å, respectivamente. O comprimento e o diâmetro do BNNT *armchair* são $8,7$ Å e $6,9$ Å, nessa ordem. Usamos o funcional PBE (Perdew-Burker-Ernzerhof) [174] para calcular a otimização estrutural, a densidade de estados, a estrutura de bandas e as demais propriedades eletrônicas. O funcional PBE descreve a energia de troca e correlação com base na aproximação do gradiente generalizado (GGA). Vale ressaltar que, em virtude do processo de adsorção em nossos sistemas, levamos em conta as correções de interação de van der Waals para a dispersão de longo alcance.

5.1 Otimização dos compostos adsorvidos

Realizamos a otimização geométrica do átomo (H), das moléculas diatômica (H_2, O_2, N_2, CO, NO) e triatômica (CO_2, NO_2)(X), do BNNT e dos compósitos X-BNNT, considerando todos os casos isoladas e livres de restrições. As 32 estruturas otimizadas de X-BNNT(5,0)[(5,5)] são mostradas nas figs. 5.1 - 5.4.

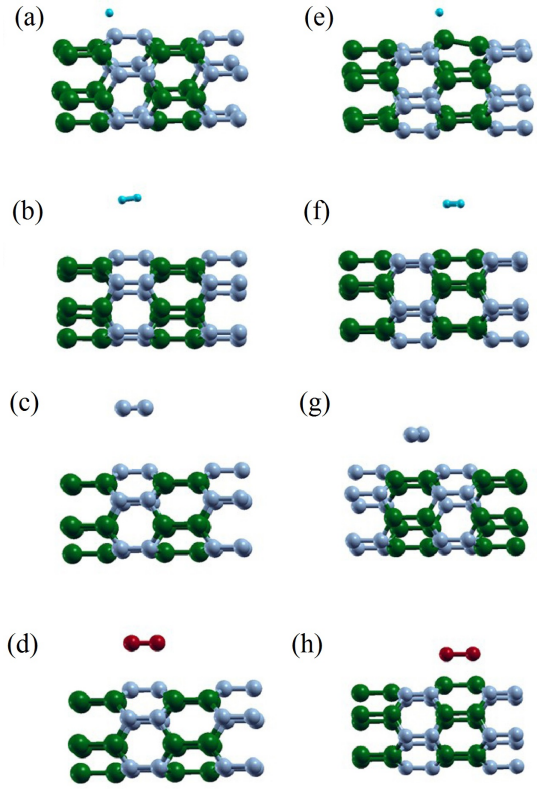

Figura 5.1 - Estruturas relaxadas das configurações com os adsorbatos H, H_2, N_2 e O_2 próximos ao átomo N (a-d) e próximos ao átomo B (e-h) do BNNT(5,0).

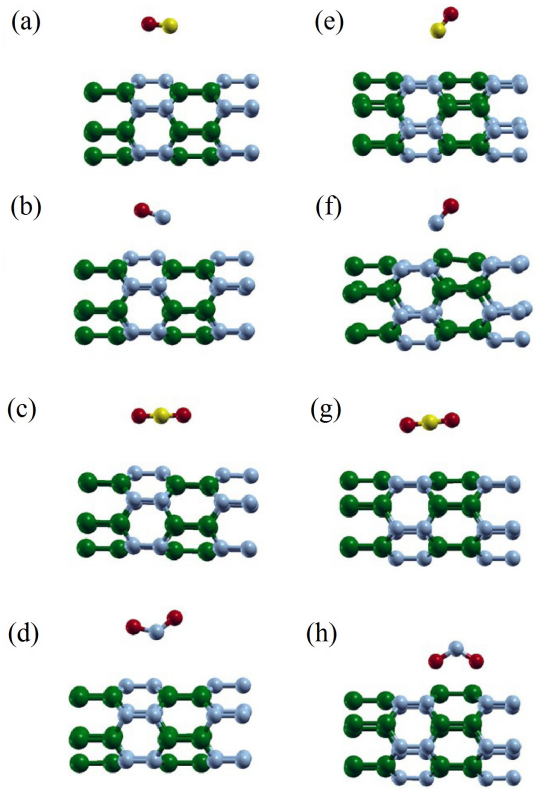

Figura 5.2 - Estruturas relaxadas das configurações com os adsorbatos CO, NO, CO_2 e NO_2 próximos ao átomo N (a-d) e próximos ao átomo B (e-h) do BNNT(5,0).

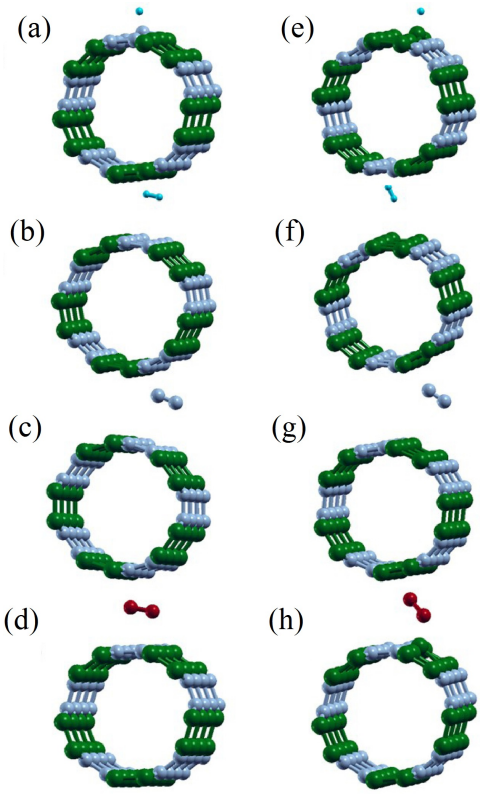

Figura 5.3 - Estruturas relaxadas das configurações com os adsorbatos H, H_2, N_2 e O_2 próximos ao átomo N (a-d) e próximos ao átomo B (e-h) do BNNT(5,5).

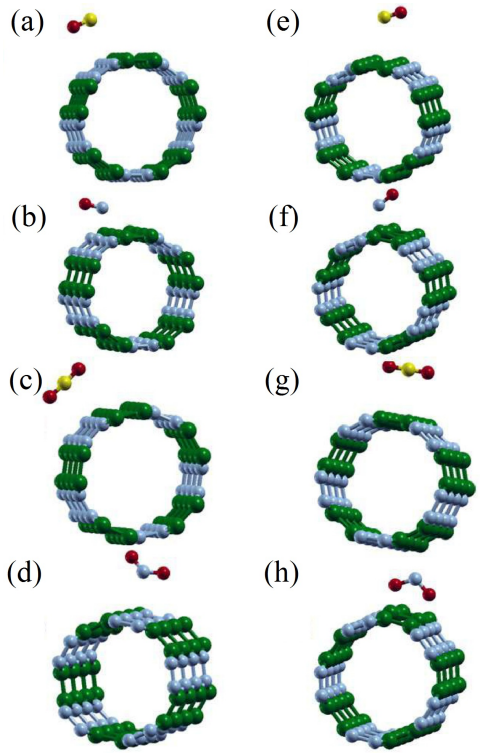

Figura 5.4 - Estruturas relaxadas das configurações com os adsorbatos CO, NO, CO_2 e NO_2 próximos ao átomo N (a-d) e próximos ao átomo B (e-h) do BNNT(5,5).

As figs. 5.1 e 5.2 mostram os 16 compostos otimizados de X-BNNT(5,0). Na primeira e na segunda colunas da fig. 5.1 (5.2) apresentamos os adsorbatos H, H_2, N_2 e O_2 (CO, NO, CO_2 e NO_2) próximos ao sítio do átomo N (a-d) e ao sítio do átomo B (e-h) do BNNT, respectivamente.

Por outro lado, os 16 compostos otimizados de X-BNNT(5,5) estão representados nas figs. 5.3 e 5.4. Na primeira e na segunda colunas da fig. 5.3 (5.4) apresentamos os adsorbatos H, H_2, N_2 e O_2 (CO, NO, CO_2 e NO_2) próximos ao sítio do átomo N (a-d) e ao sítio do átomo B (e-h) do BNNT, respectivamente.

A princípio, averiguamos a interação das moléculas com os BNNTs para compreendemos melhor a estabilidade energética da molécula com os nanotubos. Além disso, verificamos a possibilidade de adsorção de átomos/moléculas em BNNTs. As energias de ligação dos compostos são calculadas da seguinte forma,

$$E_b = E(X - BNNT) - [E(BNNT) + E(X)], \tag{5.1}$$

onde $E(X - BNNT)$ é a energia total da estrutura otimizada de BNNT com um átomo/-molécula (X), e $E(BNNT)$ e $E(X)$ são as energias dos BNNTs puros e dos adsorbatos isolados, respectivamente. Dessa forma, uma energia de adsorção negativa E_b corresponde uma configuração estável.

A tabela (5.1) contém as distâncias de equilíbrio R_{X-BNNT} entre os adsorbatos próximos ao átomo N ou B do BNNT em (Å), a energia de ligação E_b do X-BNNT e os comprimentos interatômico d das moléculas adsorvidas.

Os complexos estão identificados conforme o nome dos átomos/moléculas e o sítio do BNNT no qual acontece a adsorção. Por exemplo, o complexo formado pelo átomo de H adsorvido próximo ao átomo de N do BNNT, representaremos por $H - N$, como mostra a primeira coluna da tabela (5.1).

Analisando a coluna da energia de ligação E_b na tabela (5.1), constatamos que todos os adsorbatos se ligam aos átomos N e B dos BNNT *zig-zag* (5,0) e *armchair* (5,5), formando estruturas estáveis. Percebemos ainda que os complexos formados com a adsorção do átomo H apresentaram maior estabilidade entre todos os adsorbatos que constam em nosso trabalho. As maiores estabilidades do adsorbatoso H são observadas no átomo de N do BNNT(5,0) e no átomo B do BNNT(5,5).

A energia de ligação dos compostos de maior estabilidade entre os X-BNNT(5,5) é de $-2,649\ eV$, correspondente ao adsorbato H próximo ao átomo B, com distanciamento de equilíbrio de $1,23$ Å entre o $H - B$ de BNNT(5,5). Entre os complexos X-BNNT(5,0) a energia de ligação de maior estabilidade é de $-3,320\ eV$, referente ao adsorbato H no

Tabela 5.1 - Distância de equilíbrio R_{X-BNNT} em (Å) de átomo/molécula próximo de BNNT, adsorvido no sítios N ou B. Energia de ligação E_b em (eV) do X-BNNT *zig-zag* (5,0) e *armchair* (5,5) e comprimento d de ligação entre os átomos das moléculas adsorvidas em (Å).

	R_{X-BNNT} (Å)		E_b (eV)		d (Å)	
	(5,0)	(5,5)	(5,0)	(5,5)	(5,0)	(5,5)
$H-N$	1,03	1,04	-3,320	-2,229	-	-
$H-B$	1,22	1,23	-2,794	-2,649	-	-
H_2-N	2,93	2,86	-0,041	-0,043	0,76	0,76
H_2-B	3,10	2,71	-0,043	-0,033	0,76	0,76
N_2-N	3,18	3,06	-0,079	-0,098	1,11	1,11
N_2-B	3,08	3,45	-0,028	-0,059	1,11	1,11
O_2-N	2,29	2,39	-0,913	-0,829	1,25	1,25
O_2-B	1,51	1,56	-2,512	-1,419	1,46	1,32
$CO-N$	3,02	3,07	-0,081	-0,097	1,14	1,14
$CO-B$	2,78	3,19	-0,023	-0,077	1,14	1,14
$NO-N$	2,20	2,30	-0,499	-0,333	1,15	1,17
$NO-B$	1,68	1,74	-0,526	-0,425	1,81	1,19
CO_2-N	3,06	3,06	-0,125	-0,126	1,17	1,17
CO_2-B	3,08	3,18	-0,014	-0,124	1,17	1,17
NO_2-N	2,80	2,88	-0,236	-0,399	1,22	1,23
NO_2-B	1,60	1,66	-2,013	-1,588	1,28	1,28

sítio N, com comprimento de equilíbrio de $1,03$ Å entre $H-N$. Verificamos que o átomo H apresenta uma maior energia de ligação na adsorção quanto está próximo ao átomo N de IBNNT (9,0), com distância de ligação $H-N$ de $1,05$ Å [200], equiparando-se com o nosso resultado do complexo H-BNNT(5,0) do ítio N.

O átomo de oxigênio presente nas molécula adsorvidas facilita a ligação ao átomo de B dos nanotubos, como mostra a tabela (5.1) em O_2, CO, NO e assim por diante. A distância de equilíbrio e energia de adsorção do O_2 do nosso estudo estão de acordo com IBNNT(5,5) [183], onde O_2-B é o mais estável com distância de equilíbrio de $1,56$ Å. Observa-se que as energias de estabilidade H_2 do BNNT(5,0) e CO_2 do BNNT(5,5) são análogas.

Os resultados demonstram modificações nos comprimentos das ligações dos adsorbatos e dos nanotubos no sítio da adsorção. Analisando o BNNT(5,5), verificamos que as mudanças mais significativas acontece no comprimento da ligação de H, O_2, NO, NO_2 adsorvido próximo ao sítio do átomo B. Quando adsorvido no átomo N os comprimentos mudam mais com os adsorbatos H, O_2 e NO. No sitio B o comprimento ligação $B-B$ e $B-N$ se estendem de 2% e 8%, respectivamente, em relação aos valores originais. Na adsorção $H-N$ no BNNT(5,5) através do átomo N, há alongamento de 8% dos comprimentos da ligação $B-N$, seguido de um aumento de 3% nas ligações $N-N$. Porém,

para $O_2 - N$, a distância $N - N$ diminui em 3%, acompanhado de 1% de aumento no comprimento da ligação $B - N$.

No complexo X-BNNT(5,0), as maiores alterações nos comprimentos de ligação de BNNT ocorrem nas ligações $H - B$, $H - N$, $NO - B$ e NO_2. Entre todas as adsorções no BNNT(5,0), a modificação mais expressiva é vista em $NO_2 - B$, sendo 6% o aumento da distância de ligação acompanhado de uma diminuição no ângulo do $O - N - O$ de 13%. No $O_2 - B$ a distância de ligação $O - O$ aumenta em 7% (18%) adsorvido no BNNT *zig-zag* (5,0) (*armchair* (5,5)), respectivamente. Os nossos resultados das distâncias intramoleculares de CO e NO também estão em consonância com a referência [201]. Dessa forma, as energias de ligação e as distâncias de equilíbrio exibidas na tabela (5.1) evidenciam as alterações do comprimentos de ligação dos adsorbatos e BNNTs.

5.2 Estrutura eletrônica dos complexos adsorvidos

A tabela (5.2) contém os valores do *gap* das bandas (em eV) do composto X-BNNT e do nanotubo BNNT puro, para as conformações *zig-zag* (5,0) e *armchair* (5,5). Os adsorbatos H, NO e NO_2 modificaram a característica dos BNNTs de semicondutores para metálicos. Essa questão será esclarecida posteriormente nos cálculos das densidade de estados (DOS), nas estruturas de bandas de energia e na condutância quântica. A adsorção do O_2 no átomo N também mudou a natureza dos nanotubos para metálico. Observamos na tabela (5.2) que os complexos X-BNNT(5,0) preservam a natureza semicondutora do nanotubo, com aumento do *gap* da banda. Porém, o complexo $O_2 - B$ apresenta decréscimo acentuado na largura do *gap*.

Tabela 5.2 - *Gap* das bandas em (eV) de X-BNNT, BNNT *zig-zag* (5,0) e *armchair* (5,5).

sitio	(5,0)	(5,5)	sitio	(5,0)	(5,5)
$BNNT$	0,407	0,479	$BNNT$	0,407	0,479
$H_2 - N$	0,433	0,480	$H_2 - B$	0,438	0,479
$N_2 - N$	0,434	0,483	$N_2 - B$	0,447	0,481
$O_2 - N$	-	-	$O_2 - B$	0,154	-
$CO - N$	0,434	0,482	$CO - B$	0,442	0,478
$CO_2 - N$	0,468	0,482	$CO_2 - N$	0,461	0,477

A conformação X-BNNT(5,5) apresenta um pequeno aumento na largura da banda, que é imperceptível ao ser comparado com a versão X-BNNT(5,0). No entanto, há decréscimo no *gap* da banda dos compostos formados pela adsorção do O_2, CO e CO_2 no átomo de B do BNNT(5,5). Notamos ainda, o aumento máximo na largura da banda nos complexos $CO_2 - N$ e $N_2 - N$ das versões *zig-zag* (5,0) e *armchair* (5,5), respectivamente.

As figs. 5.5 - 5.9 exibem as densidade de estados (DOS) das estruturas *zig-zag*

(5,0) e *armchair* (5,5) puros, assim como dos complexos adsorvidos X-BNNTs. Consideramos o zero do eixo das abcissas nas figs. 5.5 - 5.9 como nível de Fermi.

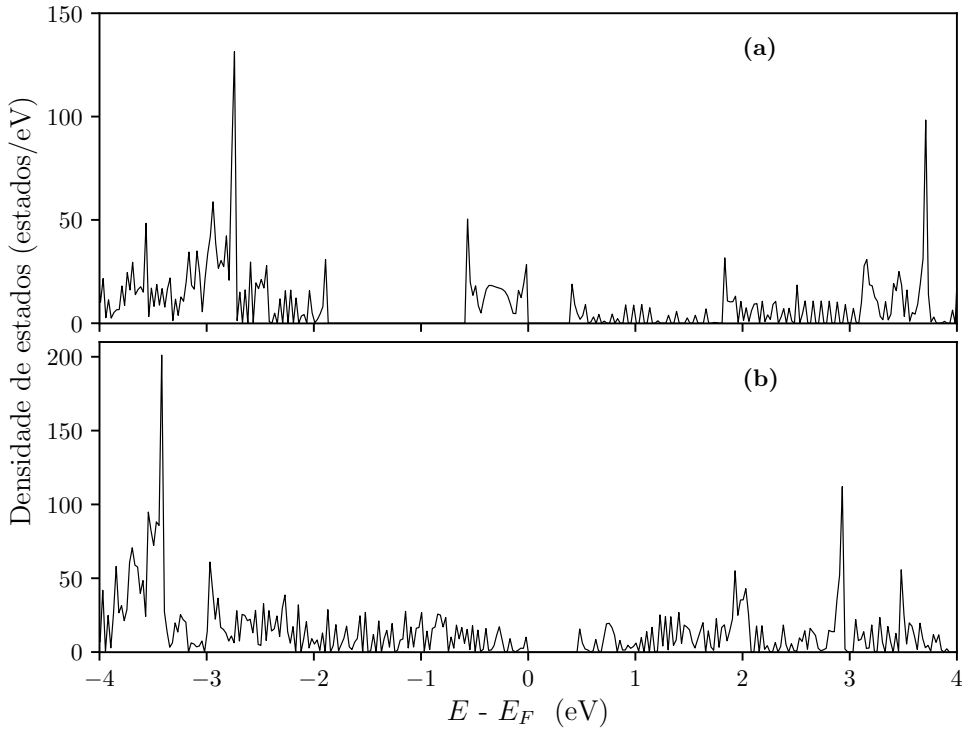

Figura 5.5 - Densidade de estados total (estados/eV) da célula unitária do BNNT puro (a) *zig-zag* (5,0) e (b) *armchair* (5,5).

As figs. 5.5 (a) e (b) mostram as DOS do BNNT *zig-zag* (5,0) e *armchair* (5,0), respectivamente. As figs. 5.6 e 5.7 demonstram as densidade de estados dos compostos adsorvidos X-BNNT(5,0), enquanto as figs. 5.8 e 5.9 mostram as densidaddes de estados dos X-BNNT(5,5). Na primeira e segunda colunas da figura 5.6 (5.7) apresentamos a DOS do X-BNNT(5,0) com os adsorbatos H, H_2, N_2 e O_2 (CO, NO, CO_2 e NO_2) próximos ao sítio do átomo N (a-d) e ao sítio do átomo B (e-h) do BNNT(5,0), respectivamente. Na primeira e segunda colunas da figura 5.8 (5.9) mostramos os adsorbatos H, H_2, N_2 e O_2 (CO, NO, CO_2 e NO_2) próximos ao sítio do átomo N (a-d) e ao sítio do átomo B (e-h) do BNNT(5,5), nesta devida ordem.

Notamos que as densidade de estados representadas pelas figs. 5.6 (b), (c), (f) e (g), com o adsorbato no sitio N e B de BNNT(5,0), apresentam as mesmas características semicondutora do BNNT(5,0)[(5,5)]. O mesmo se observa nas densidades de estados das figs. 5.7 (a), (c), (e) e (g). O $O_2 - B$ demonstra a modificação mais expressiva na DOS, como pode ser visto nas fig. 5.6 (h). Verifica-se as mesmas características para os adsorbatos $H_2 - (N, B)$, $N_2 - (N, B)$, $CO - (N, B)$ e $CO_2 - (N, B)$ do BNNT(5,5), como apresentado nas figs. 5.8 e 5.9. Em todas as densidade de estados dos complexos $H - (N, B)$, $NO - (N, B)$ e $NO_2 - (N, B)$ observa-se a natureza metálica dos compostos.

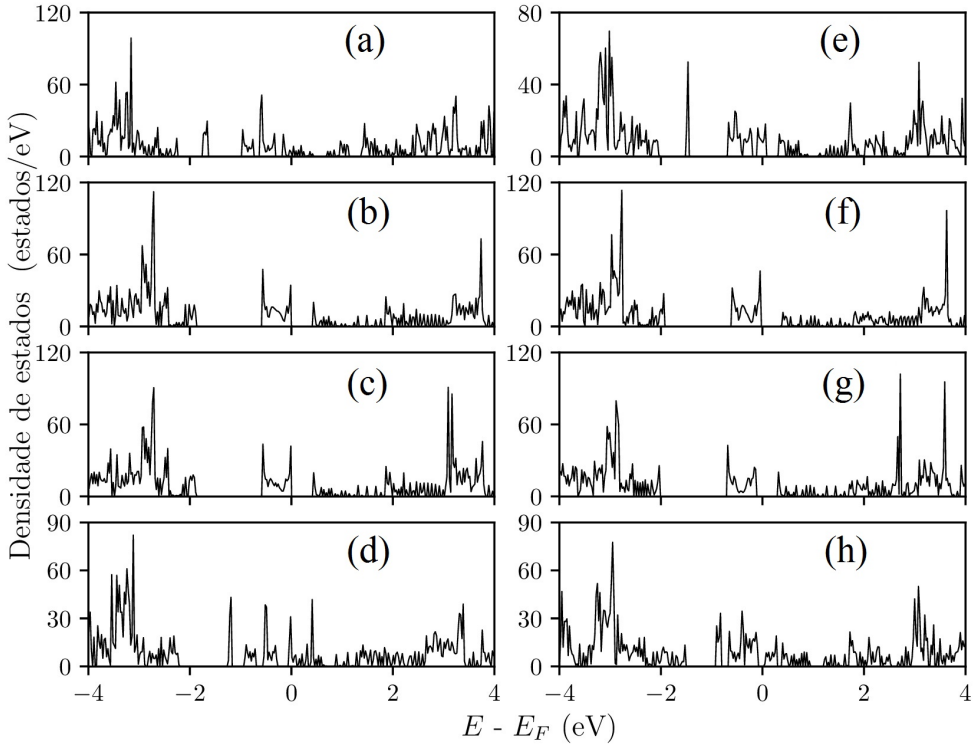

Figura 5.6 - Densidade de estados (estados/eV) da célula unitária de X-BNNT(5,0) para vários X: (a) $H - N$, (b) $H_2 - N$, (c) $N_2 - N$, (d) $O_2 - N$, (e) $H - B$, (f) $H_2 - B$, (g) $N_2 - B$ e (h) $O_2 - B$.

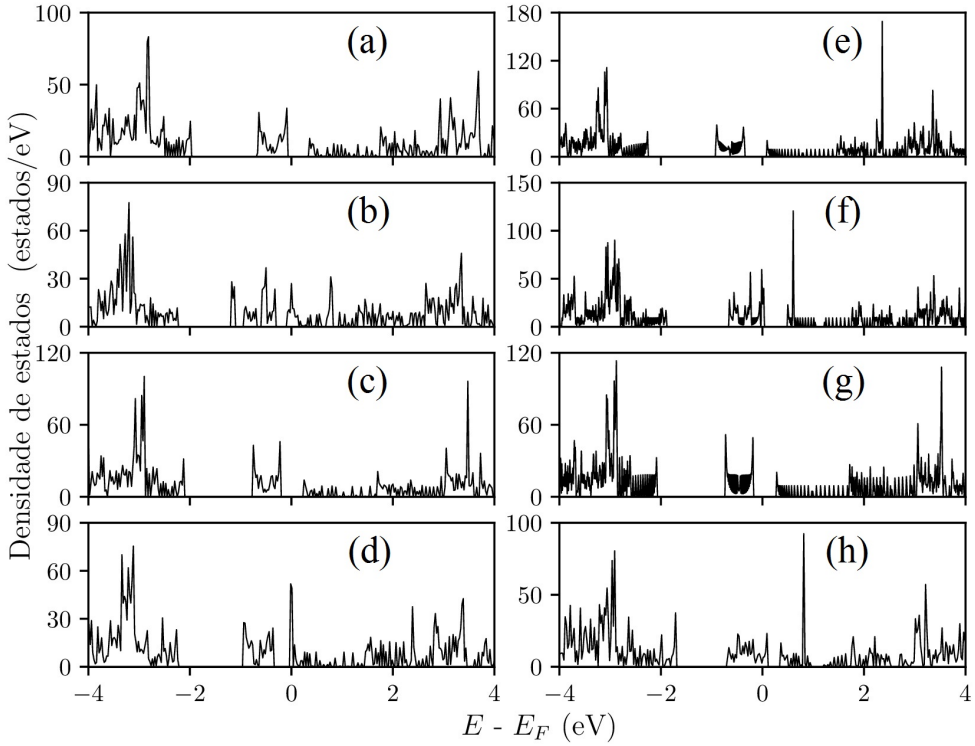

Figura 5.7 - Densidade total de estados (estados/eV) da célula unitária de X-BNNT(5,0) para vários X: (a) $CO - N$, (b) $NO - N$, (c) $CO_2 - N$, (d) $NO_2 - N$, (e) $CO - B$, (f) $NO - B$, (g) $CO_2 - B$ e (h) $NO_2 - B$.

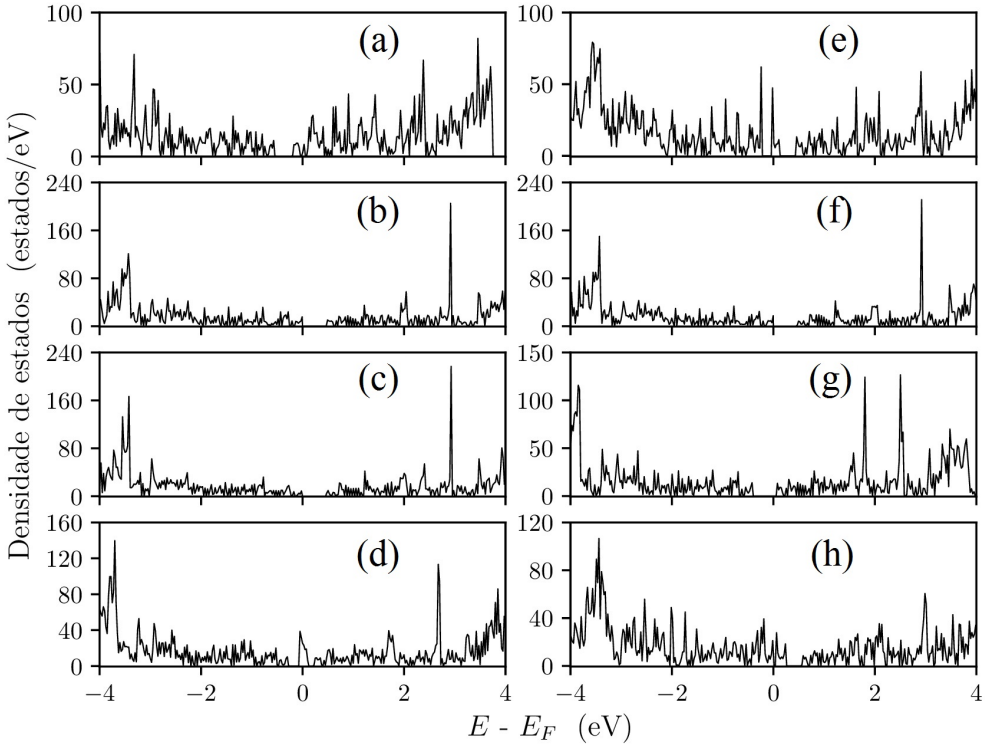

Figura 5.8 - Densidade de estados total (estados/eV) da célula unitária de X-BNNT(5,5) para vários X: (a) $H - N$, (b) $H_2 - N$, (c) $N_2 - N$, (d) $O_2 - N$, (e) $H - B$, (f) $H_2 - B$, (g) $N_2 - B$ e (h) $O_2 - B$.

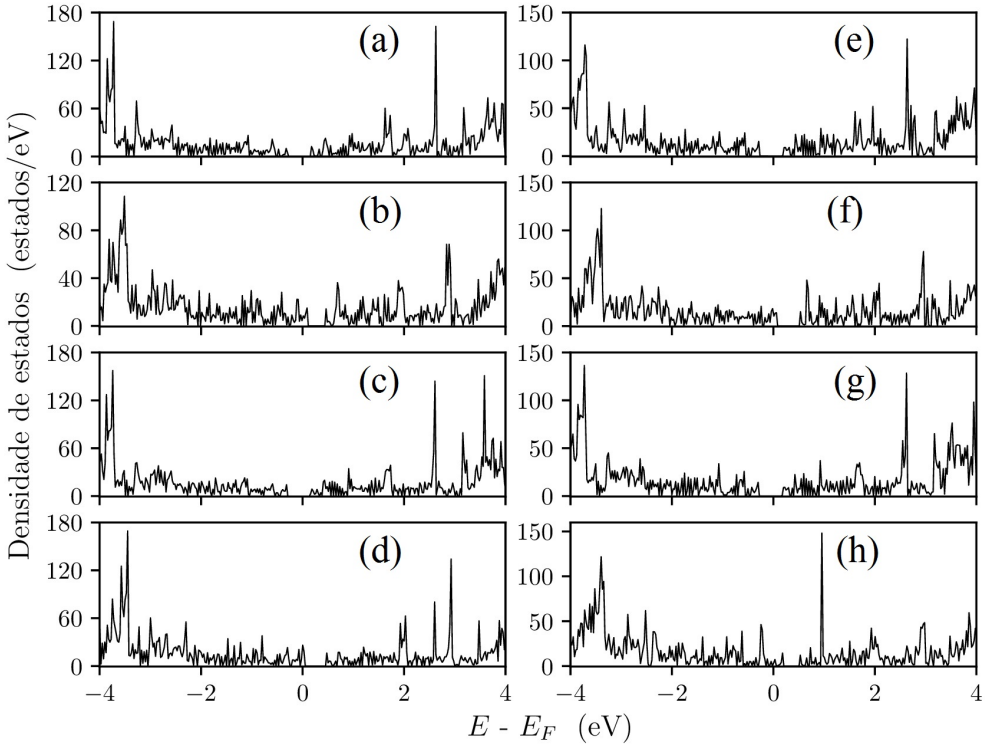

Figura 5.9 - Densidade de estados total (estados/eV) da célula unitária de X-BNNT(5,5) para vários X: (a) $CO - N$, (b) $NO - N$, (c) $CO_2 - N$, (d) $NO_2 - N$, (e) $CO - B$, (f) $NO - B$, (g) $CO_2 - B$ e (h) $NO_2 - B$.

A adsorção induz variação no nível de Fermi (ΔE_F) dos complexos X-BNNT, como mostra a fig. 5.10. A variação pode ser determinada pela relação: $\Delta E_F = E_F - E_F^0$, sendo E_F a energia de Fermi dos compostos X-BNNT, E_F^0 a energia dos nanotubos puros. Reparamos que a maioria dos complexos na fig. 5.10 adquire um aumento na energia de Fermi, evidenciando transferência de carga nos sistemas de adsorção. A maior variação na energia de Fermi é observada no composto $H - N$, e o menor na adsorção H_2.

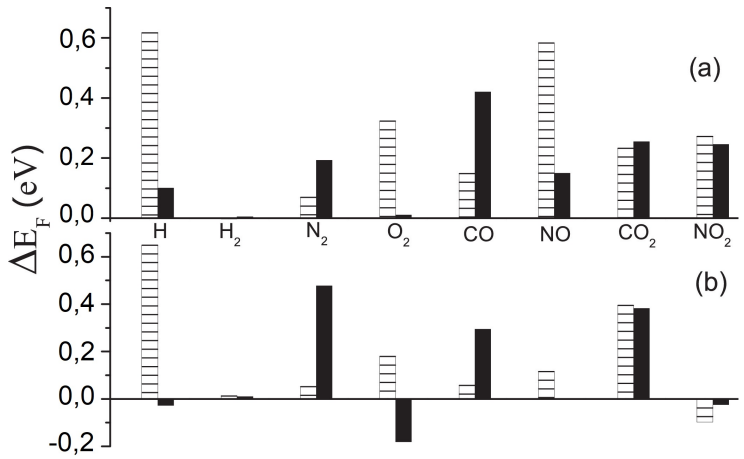

Figura 5.10 - Mudança nos valores de energia de Fermi dos complexos X-BNNT para (a) (5,0) com adsorção através do átomo N (□) e átomo B (■) e (b) (5,5) com adsorção através do átomo de N (□) e átomo B (■) em comparação com os valores da energia de Fermi.

Em nossa analise verificamos decréscimo no nível de Fermi para H, O_2 e NO_2 na conformação BNNT(5,5). A disposição do nível de Fermi na interface de $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3/LaNiO_3$ demonstra transferência de carga e reconstrução orbital [202]. Dessa forma, é um estímulo adicional para nosso estudo a perspectiva de detecção experimental da mudança da energia de Fermi, por meio das técnicas de espectros Raman e espectroscopia fotoeletrônicas de raios-X (XPS).

A redução da energia de Fermi tem sido observada também nos nanotubos formados de h-BN [203] quando dopados substitucionalmente por B e N, em valores variando entre $0,66\ eV$ e $3,26\ eV$. Por outro lado, quando é dopado com átomos de elementos de transição, como Mo e Mg, tem-se verificado um aumento na energia de Fermi [204]. Algumas variações no nível de Fermi devido a dopagem também foram observadas em nanotubos de carbono [200, 205, 206].

As estruturas de bandas dos BNNT *zig-zag* (5,0) e *armchair* (5,5) puros e dos complexos X-BNNTs adsorvidos são mostrados nas figs. 5.11 - 5.15. A fig. 5.11 exibe as estruturas de bandas do BNNT puros em (a) (5,0) e (b) (5,5).

Nas figs. 5.12 e 5.13 são mostradas as estruturas de bandas dos compostos X-BNNTs (5,0). Os complexos X-BNNTs (5,5) são exibidos nas figs. 5.14 e 5.15. As

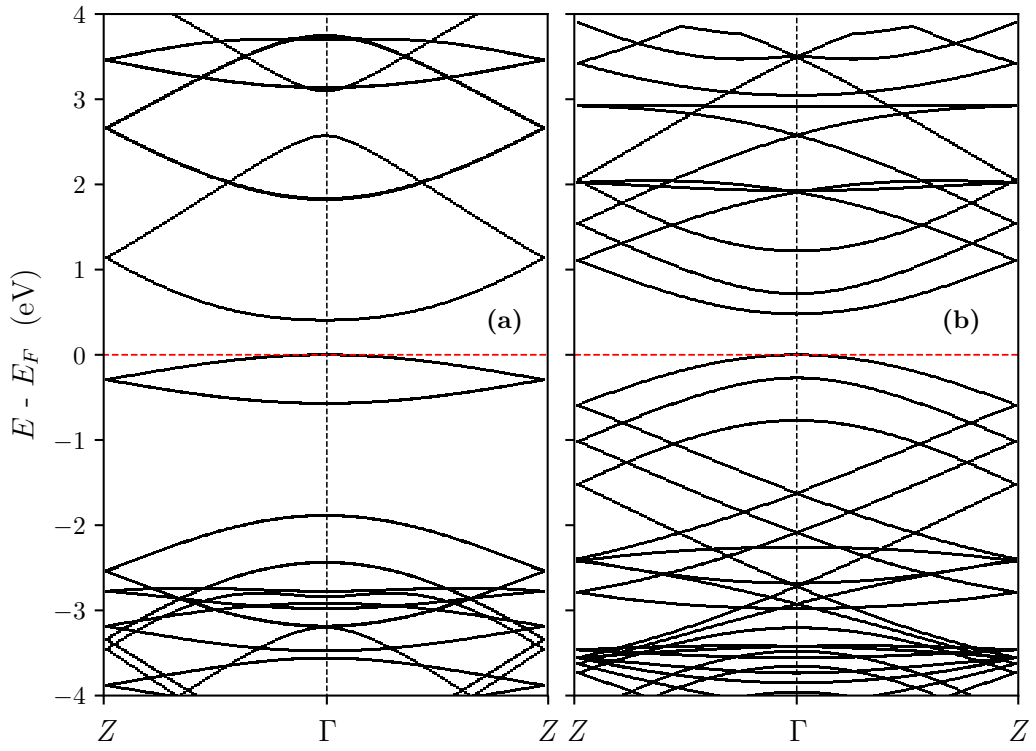

Figura 5.11 - Estruturas de banda do BNNT puros (a) (5,0) (b) (5,5) . O nível de Fermi é indicado pela linha vermelha tracejada.

estruturas de bandas dos sistemas adsorvidos (a) $H-N$, (b) $H-B$, (c) H_2-N, (d) H_2-B, (e) N_2-N, (f) N_2-B, (g) O_2-N e (d) O_2-B são representados nas figs. 5.12 e 5.15 dos X-BNNT(5,0) e (5,5), respectivamente. As estruturas de bandas dos complexos adsorvidos (a) $CO-N$, (b) $CO-B$, (c) $NO-N$, (d) $NO-B$, (e) CO_2-N, (f) CO_2-B, (g) NO_2-N e (d) NO_2-B são mostrados nas figs. 5.13 e 5.15, referentes aos dos X-BNNT(5,0) e (5,5), nessa ordem.

A característica semicondutora dos BNNTs puros e dos sistemas X-BNNTs com os adsorbatos H_2, N_2, CO e CO_2, independentemente do sitio onde foram adsorvidos, é mostrada nas estruturas de bandas, e estão de acordo com a densidade de estados dos sistemas. As características metálicas do H, NO, NO_2, O_2 em (5,5) e O_2-N (5,0) dos sistemas adsorvidos também são evidentes nas estruturas de bandas.

As propriedades eletrônicas dos BNNT *zig-zag* (5,0) e *armchair* (5,5) são modificadas com a adsorção de átomo ou molécula. Essas mudanças são mostradas na fig. 5.10, sendo bem evidentes as variações na energia de Fermi. Nas estruturas de bandas dos X-BNNTs de natureza semicondutora, a borda da banda de condução se desloca para perto ou para longe da nível de Fermi, em comparação com as estruturas de bandas dos BNNT puros (5,0) e (5,5). Além disso, nas estruturas de bandas dos compostos X-BNNTs de natureza metálica, surgem bandas nas proximidades do nível de Fermi devido à adsorção, que preenche *gap* de energia, como é visto em ambas as conformações adsorvidas.

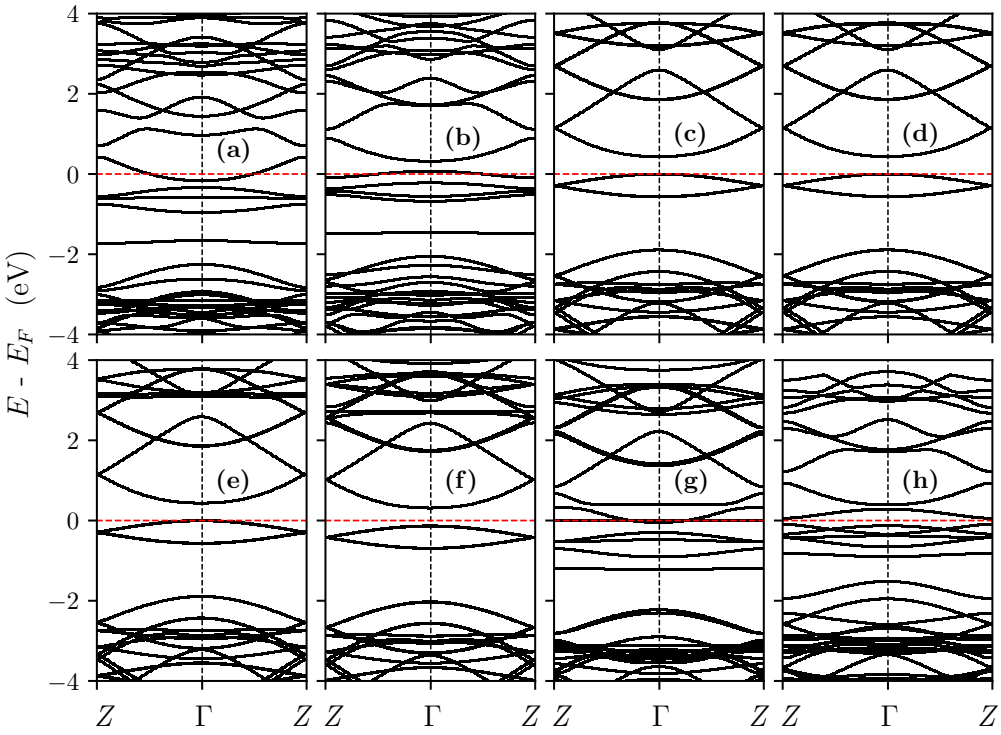

Figura 5.12 - Estruturas de banda de X-BNNT(5,0) para vários X: (a) $H-N$, (b) $H-B$, (c) H_2-N, (d) H_2-B, (e) N_2-N, (f) N_2-B (g) O_2-N e (d) O_2-B. O nível de Fermi é indicado pela linha vermelha tracejada.

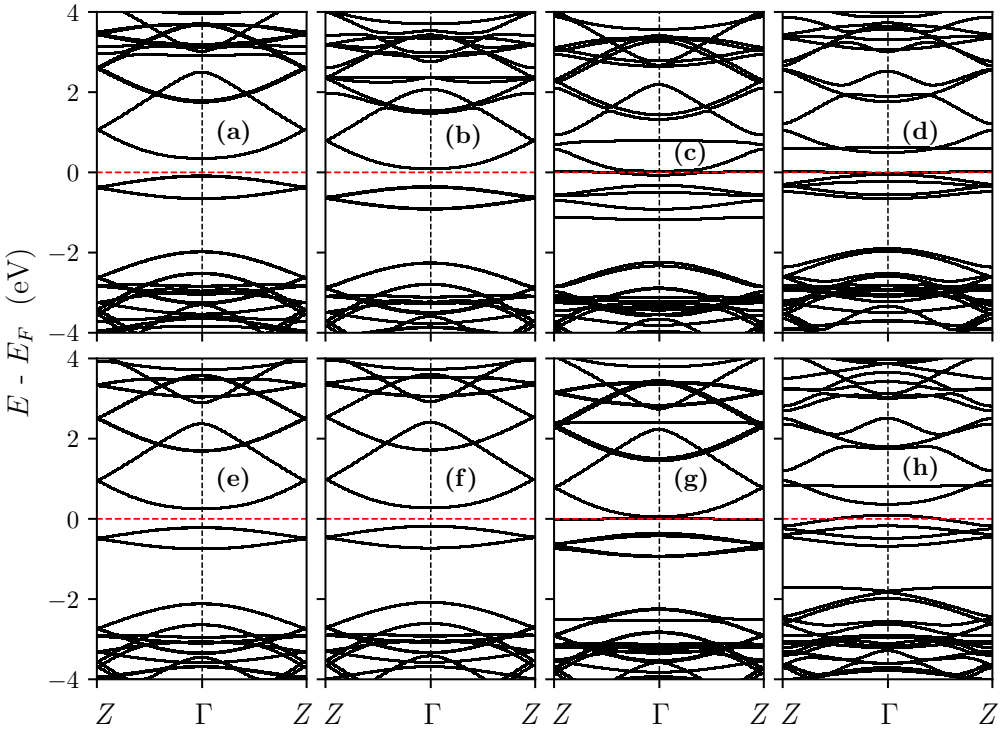

Figura 5.13 - Estruturas de banda de X-BNNT(5,0) para vários X: (a) $CO-N$, (b) $CO-B$, (c) $NO-N$, (d) $NO-B$, (e) CO_2-N, (f) CO_2-B, (g) NO_2-N e (d) NO_2-B. O nível de Fermi é indicado pela linha vermelha tracejada.

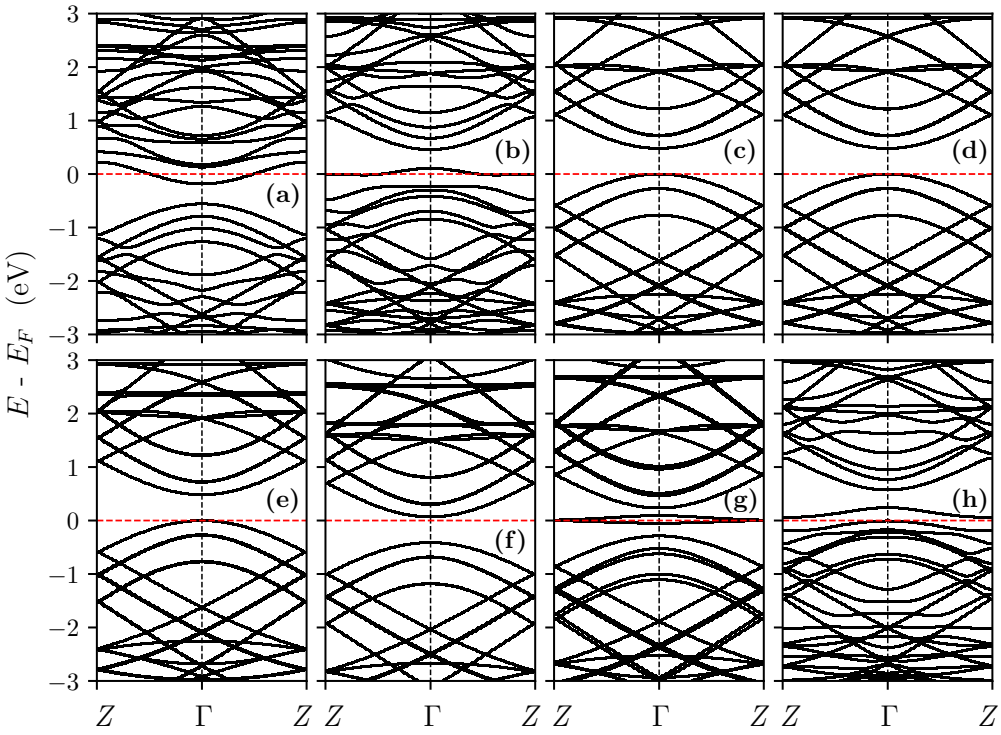

Figura 5.14 - Estruturas de banda de X-BNNT(5,5) para vários X: (a) $H-N$, (b) $H-B$, (c) H_2-N, (d) H_2-B, (e) N_2-N, (f) N_2-B, (g) O_2-N e (d) O_2-B. O nível de Fermi é indicado pela linha vermelha tracejada.

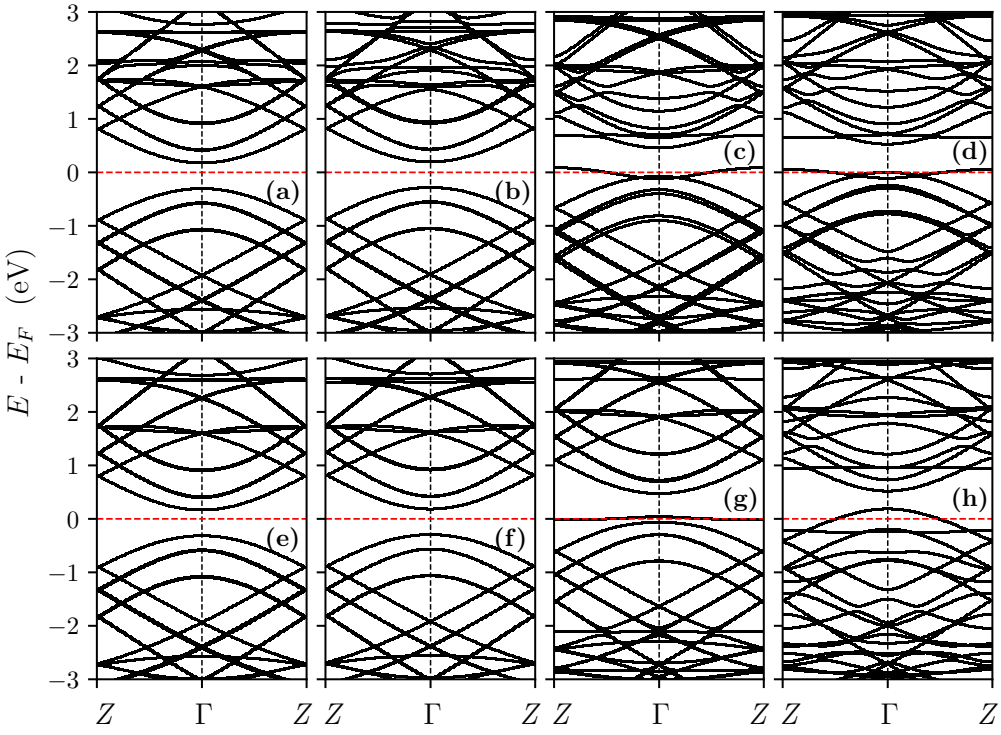

Figura 5.15 - Estruturas de banda de X-BNNT(5,0) para vários X: (a) $CO-N$, (b) $CO-B$, (c) $NO-N$, (d) $NO-B$, (e) CO_2-N, (f) CO_2-B, (g) NO_2-N e (d) NO_2-B. O nível de Fermi é indicado pela linha vermelha tracejada.

Para um entendimento mais acurado do processo de adsorção, examinaremos e discutiremos a transferência de carga entre os complexos X-BNNT e suas estruturas isoladas, usando a análise de população de *Lowdin*. Para BNNT(5,0), as cargas calculadas de N é $5,18\ e$, sendo $1,24\ e$ e $3,94\ e$ do orbital s e p, respectivamente. É de $2,76\ e$ para as cargas de B com $0,70\ e$ do orbital s e $2,04\ e$ do orbital p. Enquanto o BNNT(5,5) os valores das cargas calculadas de N são $5,18\ e$, onde os orbitais s e p contribuem com $1,19\ e$ e $3,98\ e$, nessa ordem. Já as cargas de B são $2,76\ e$ com contribuição de $0,70\ e$ do orbital s e $2,06\ e$ do orbital p.

Na tabela (5.3), encontram-se os valores da transferência de carga referente ao BNNT *zig-zag* (5,0) e *armchair* (5,5) para os adsorbatos que consta nesse estudo. Na maioria dos sistemas X-BNNTs, as moléculas recebem caga na adsorção. O átomo de H cede a carga para o BNNTs, independente do sitio ou quiralidade do BNNT. A maior transferência de cargas é observado no complexo $H-N$ (5,0) e (5,5), em comparação com as demais conformações.

Tabela 5.3 - Transferência de carga em (e) de BNNT para moléculas adsorvidas.

Sitio	(5,0)	(5,5)	Sitio	(5,0)	(5,5)
$H-N$	0,383	0,365	$H-B$	0,057	0,044
H_2-N	0,011	0,013	H_2-B	0,003	0,009
N_2-N	0,016	0,018	N_2-B	0,007	0,002
O_2-N	0,208	0,311	O_2-B	0,466	0,381
$CO-N$	0,024	0,019	$CO-B$	0,032	0,006
$NO-N$	0,087	0,026	$NO-B$	0,008	0,088
CO_2-N	0,014	0,015	CO_2-B	0,002	0,005
NO_2-N	0,218	0,338	NO_2-B	0,198	0,230

Os menores valores de transferência de cargas são observados nos complexos CO_2-B e N_2-B nas versões *zig-zag* (5,0) e *armchair* (5,5). É importante salientar que as adsorções nos nanotubos que preservaram a característica semicondutora possuem valores menores de transferência de carga, em comparação com os que sofreram transição para a fase metálica com adsorção.

5.3 Propriedades de transportes

Na fig. 5.16 (5.17) comparamos o comportamento da corrente elétrica em função da tensão dos sistemas X-BNNT(5,0)[(5,5)] adsorvidos com o BNNT(5,0) ((5,5)) puro. Como pode ser visto na fig. 5.16, a corrente diminui consideravelmente nos sistemas X-BNNTs (5,0) (colorido) em relação BNNT(5,0) puro (preto) para todos os tipos de adsorbatos. Esse comportamento não é observado na fig. 5.17, em que a corrente nos X-BNNT(5,5) (colorido) pode ser maior ou menor que a corrente no BNNT(5,5), depen-

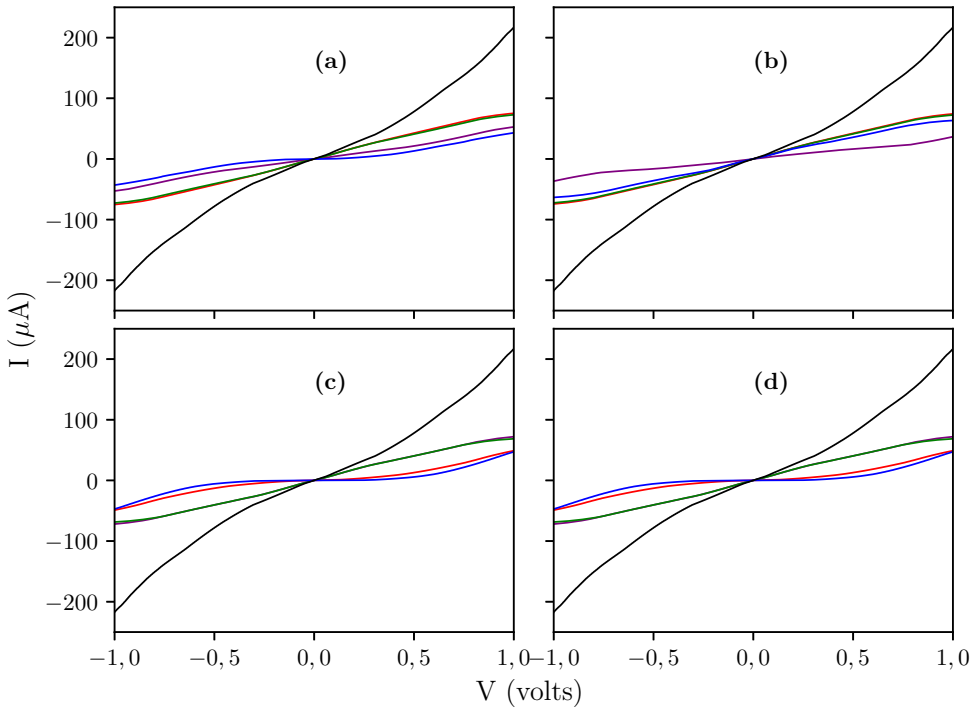

Figura 5.16 - Corrente em função da Tensão no BNNT(5,0) puro (preto) e X-BNNT(5,0) para vários adsorbatos X: (a) $(H-N)$ roxo, (H_2-N) vermelho, (N_2-N) verde, (O_2-N) azul; (b) $(H-B)$ roxo, (H_2-B) vermelho, (N_2-B) verde, (O_2-B) azul; (c) $(CO-N)$ roxo, $(NO-N)$ vermelho, (CO_2-N) verde, (NO_2-N) azul; (d) $(CO-B)$ roxa, $(NO-B)$ vermelho, (CO_2-B) verde, (NO_2-B) azul.

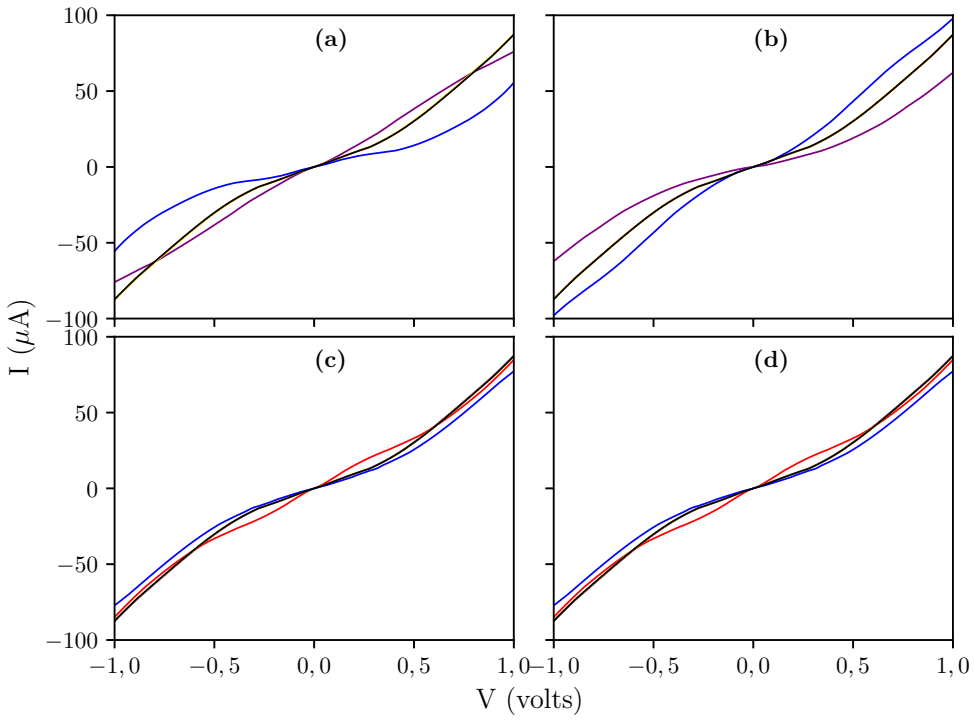

Figura 5.17 - Corrente em função da Tensão no BNNT(5,5) puro (preto) e X-BNNT(5,5) para vários adsorbatos X: (a) $(H-N)$ roxo, (H_2-N) vermelho, (N_2-N) verde, (O_2-N) azul; (b) $(H-B)$ roxo, (H_2-B) vermelho, (N_2-B) verde, (O_2-B) azul; (c) $(CO-N)$ roxo, $(NO-N)$ vermelho, (CO_2-N) verde, (NO_2-N) azul; (d) $(CO-B)$ roxa, $(NO-B)$ vermelho, (CO_2-B) verde, (NO_2-B) azul.

dendo do tipo de adsorbato. Isso pode estar relacionado com o diâmetro do nanotubo, pois quanto maior for o diâmetro menor será as distorções nas ligações dos nanotubos no sitio da adsorção.

Observa-se nas figs. 5.16 (a) e (b) o comportamento da corrente dos sistemas semicondutores [$(H_2 - N)$ vermelho, $(N_2 - N)$ verde] no sitio N e [$(H_2 - B)$ vermelho, $(N_2 - B)$ verde, $(O_2 - B)$ azul] no sitio B, com uma diminuição da corrente devido ao aumento do *gap* no nível de Fermi, conforme a tabela (5.2). Esse mesma característica também é observada na fig. 5.16 (c) e (d) para os complexos [$(CO - N)$ roxo, $(CO_2 - N)$ verde] adsorvido no átomo N e [$(CO - B)$ roxo, $(CO_2 - B)$ verde] adsorvido no átomo B. Porém, a corrente dos sistemas X-BNNT adsorvidos de natureza metálica decresceu,devido o diâmetro do nanotubo ser pequeno, e os adsorbatos induzem uma resistência na condutância através da interação coulombiana.

Os sistemas de X-BNNTs (5,5) de natureza semicondutora demonstra comportamento de condutividade idêntico ao BNNT(5,5) puro, como pode ser visto na fig. 5.17. Esse fato está em consonância com os dados da tabela (5.2), onde mostra que a variação do *gap* da energia é muito pequeno, quando comparado com o *gap* do BNNT(5,5) puro. Enquanto, a corrente dos compostos X-BNNTs (5,5) de aspecto metálico são ligeiramente menor que os BNNT(5,5) puro. Porém, de acordo com as estrutura de bandas, onde apresenta uma quantidade baixa de espectro de bandas entorno do nível de fermi. Assim a corrente em função da tensão, contribui com nossa análise do processo de adsorção de molécula nos nanotubos estudado neste trabalho.

5.4 Características ópticas

Nesta seção abordaremos as propriedades ópticas dos BNNT(5,0) e (5,5), e dos complexos X-BNNTs adsorvidos que apresentam características semicondutoras. Na tabela (5.4) encontram-se as constantes dielétricas, obtidas pelo limite da parte $[R\varepsilon(\omega)]$ quando $\omega \to 0$, dos nanotubos BNNT *zig-zag* (5,0) e *armchair* (5,5) puros e dos X-BNNTs de natureza semicondutora, com adsorbatos H_2, N_2, CO e CO_2 nos átomos N e B. Os valores correspondem à polarização do campo elétrico, nas direções paralela $(E\|z)$ e perpendicular $(E\perp z)$ ao eixo do nanotubo.

Quando comparamos as constantes dielétricas do BNNT(5,0) puro com os X-BNNTs (5,0) adsorvidos, verificamos que a maioria das constantes dielétricas paralelas $(E\|z)$ aumentaram com a adsorção, independentemente do local da adsorção. Por outro lado, as constantes dielétricas perpendiculares $(E\perp z)$ dos complexos $H_2 - N$, $CO_2 - N$ e $CO_2 - B$ são iguais aos do BNNT(5,0). Além disso, as constantes dielétricas $(E\|z)$ do $H_2 - N$ e $N_2 - B$ são iguais entre si e menores do que BNNT(5,0). Comparando as constantes dielétricas $(E\|z)$ e $(E\perp z)$ do BNNT(5,5) com as do X-BNNT(5,5) adsorvidos,

Tabela 5.4 - Constante dielétrica estática com polarização perpendicular ($E\perp z$) e paralelo ($E\|z$) ao eixo do nanotubo.

	$E\perp z$		$E\|z$			$E\perp z$		$E\|z$	
Sitio	(5,0)	(5,5)	(5,0)	(5,5)	Sitio	(5,0)	(5,5)	(5,0)	(5,5)
BNNT	1,44	1,54	1,62	3,10	BNNT	1,44	1,54	1,62	3,10
$H_2 - N$	1,44	1,75	1,61	3,33	$H_2 - B$	1,51	1,75	1,75	3,34
$N_2 - N$	1,48	1,81	1,65	3,35	$N_2 - B$	1,45	1,80	1,61	3,36
$CO - N$	1,51	-	1,65	-	$CO - B$	-	1,69	-	3,28
$CO_2 - N$	1,44	1,67	1,65	3,26	$CO_2 - B$	1,44	1,68	1,66	3,29

constatamos que as constantes dielétricas aumentaram com a adsorção, independentemente do local da adsorção e da direção da polarização.

Verificamos que a constante dielétrica do mesmo adsorbato no sitio N e B na conformação (5,5) são qualitativamente idênticas, tanto na polarização perpendicular como na paralela ao eixo do nanotubo. Independentemente da direção da polarização e o do sitio, o complexo com adsorbato N_2 apresenta os maiores valores de constante dielétrica na conformação (5,5). Contudo, a constante dielétrica na direção paralela ao eixo do nanotubo $E\|z$ de quiralidade *armchair* (5,5) é praticamente o dobro da conformação em *zig-zag* (5,0), e em todos os X-BNNTs adsorvido em N e B. Isso está relacionado com a quiralidade do nanotubo, onde a polarização dos BNNT(5,5) é radial e do BNNT(5,0) é paralelo ao eixo do nanotubo.

Nas figs. 5.18 - 5.20 exibimos as componentes reais [$R\varepsilon(\omega)$] e imaginárias [$Im\varepsilon(\omega)$] das constantes dielétricas do BNNT *zig-zag* (5,0), BNNT *armchair* (5,5) e das estruturas X-BNNTs com moléculas adsorvidas de característica semicondutora. A linha preta e vermelha correspondem às constantes dielétrica paralela ($E\|z$) e perpendicular ($E\perp z$) ao eixo do nanotubo, respectivamente.

As figs. 5.18 (a) e (b) mostram as componentes $R\varepsilon(\omega)$ e $Im\varepsilon(\omega)$ do BNNT *zig-zag* (5,0), respectivamente, e as figs. 5.18 (c) [(d)] parte $R\varepsilon(\omega)$ [$Im\varepsilon(\omega)$] de BNNT *armchair* (5,5). Nas figs. 5.19 e 5.20 a primeira (segunda) coluna, é mostrada a parte real (imaginária) das constantes dielétricas das moléculas H_2, N_2, CO e CO_2 adsorvido no sitio N, a terceira (quarta) coluna apresenta a componente real (imaginária) da contante dielétrica dos mesmos adsorbatos no sitio B. A primeira linha corresponde à contante dielétrica $R\varepsilon(\omega)$ e $Im\varepsilon(\omega)$ da molécula H_2 adsorvida no BNNT(5,0)[(5,5)]. Os complexos com os adsorbatos N_2, CO e CO_2 estão nas linha consecutivas das figs. 5.19 e 5.20.

Apresentamos nas figs. 5.18 - 5.20 as componentes $Im\varepsilon(\omega)$ das constantes dielétricas. Observamos que o inicio do primeiro pico de $E\|z$ (linha preta), com pequena elevação, corresponde ao limiar de energia que está associado ao *gap* das respectivas conformações BNNTs e X-BNNT adsorvidos. Isto é, analiticamente, o *gap* óptico é igual ao *gap* da estrutura de bandas dos compostos aqui estudado. Os primeiros picos estão

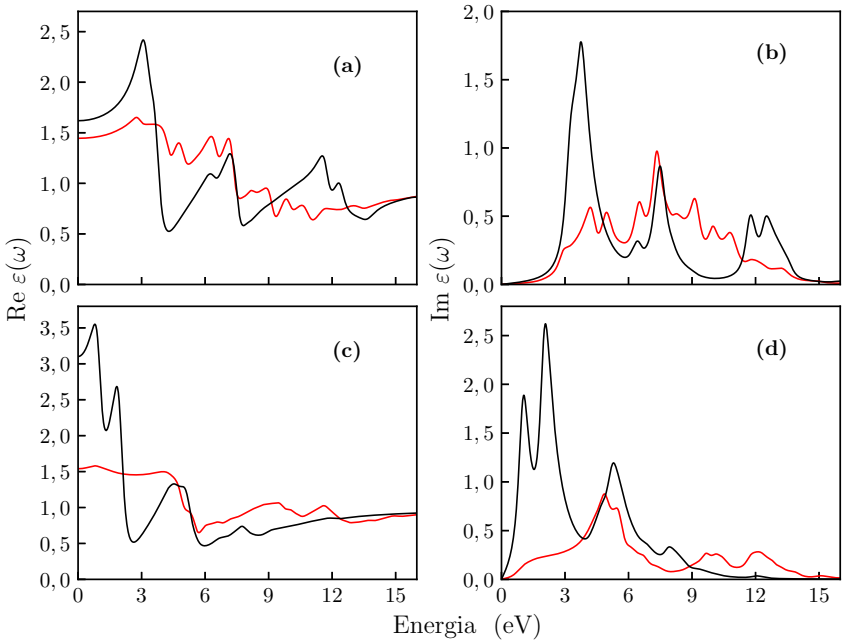

Figura 5.18 - Componentes real e imaginária das constantes dielétricas em função da energia. Em (a) a componente real e em (b) a componente imaginária para o BNNT(5,0). Em (c) e (d) a parte real e parte imaginária para o BNNT(5,5), respectivamente. A polarizações paralela ($E\|z$) e perpendicular ($E\perp z$) ao eixo z estão representas preto e vermelho, respectivamente.

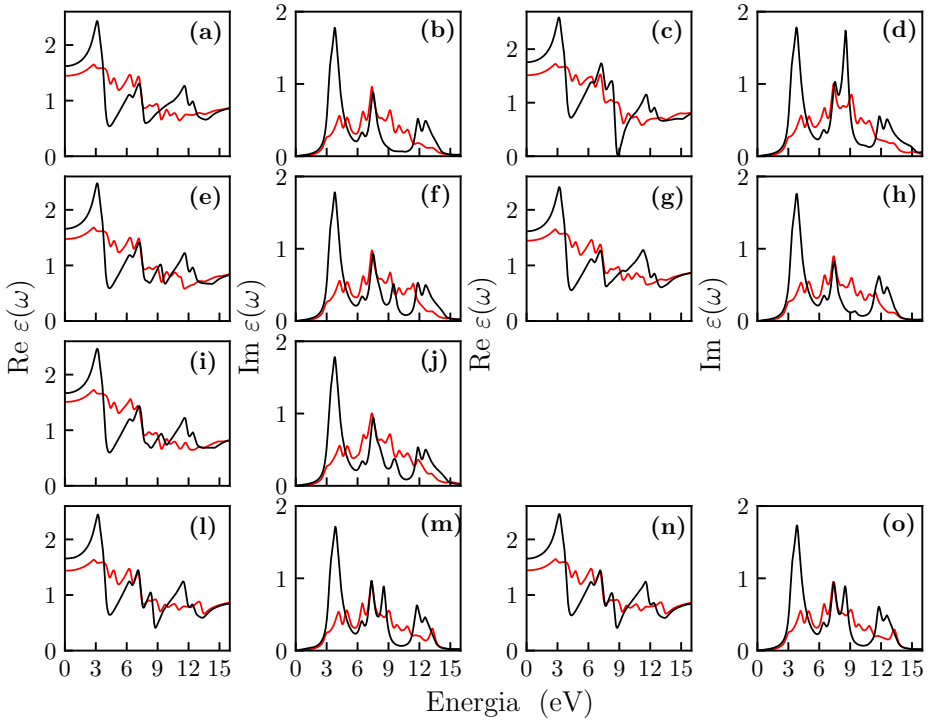

Figura 5.19 - Constante dielétrica em função da energia dos complexos X-BNNT(5,0). A primeira (segunda) coluna estão as constantes dielétricas $R\varepsilon(\omega)$ ($Im\varepsilon(\omega)$) das moléculas H_2, N_2, CO e CO_2 adsorvidas no átomo N do BNNT(5,0). A terceira (quarta) coluna estão as componentes $R\varepsilon(\omega)$ ($Im\varepsilon(\omega)$) dos mesmos adsorbatos no átomo B em BNNT(5,0), exceto o $CO-B$. A primeira linha referente a molécula H_2, as posteriores são dos demais adsorbatos N_2, CO e CO_2, nessa ordem. A polarização paralela ($E\|z$) está representada pela linha preta ae perpendicular ($E\perp z$) pela linha vermelha.

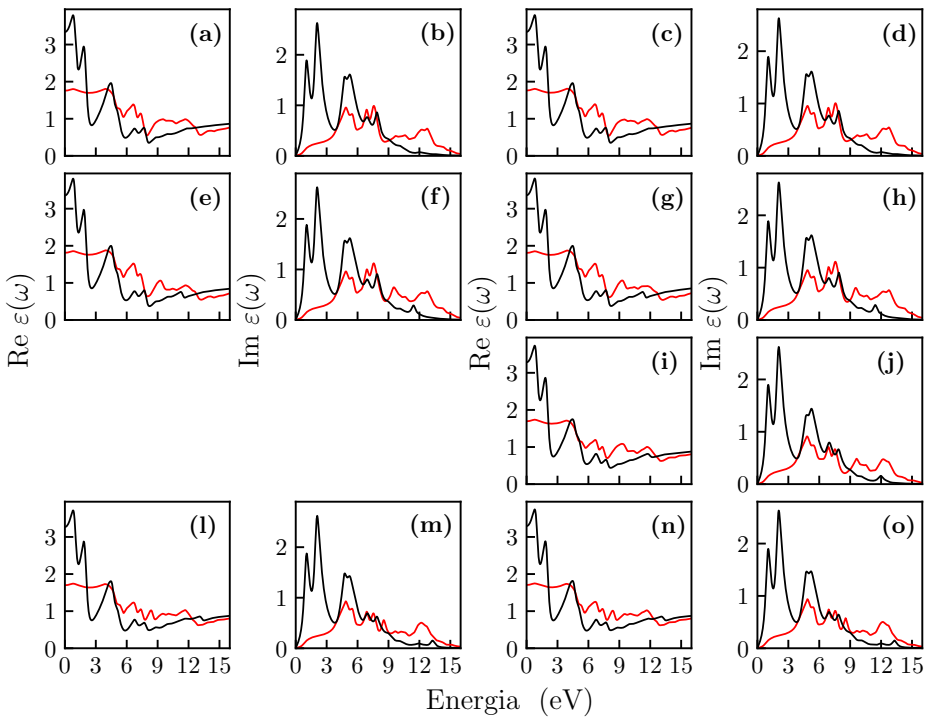

Figura 5.20 - Constante dielétrica em função da energia dos complexos X-BNNT(5,5). A primeira (segunda) coluna são as constantes dielétricas $R\varepsilon(\omega)$ ($Im\varepsilon(\omega)$) das moléculas H_2, N_2 e CO_2 adsorvidas no átomo N do BNNT(5,5); na terceia (quarta) coluna estão as componentes $R\varepsilon(\omega)$ ($Im\varepsilon(\omega)$) dos mesmo adsorbatos e CO no átomo B em BNNT(5,5). A primeira linha -e referente à molécula H_2 e as posteriores são referentes aos demais adsorbatos N_2, CO e CO_2, nessa ordem. A polarização paralela ($E\|z$) está representada pela linha preta e a perpendicular ($E\perp z$) pela linha vermelha.

relacionados com as possíveis transições que podem ocorrer entre as bandas de valência e de condução, de acordo com as estruturas de bandas figs. 5.11 - 5.15.

As componentes $R\varepsilon(\omega)$ das constantes dielétricas com polarização paralela ($E\|z$) e perpendicular ($E\perp z$) ao eixo dos nanotubos tendem a convergirem para um valor unitário, conforme o limite da alta frequência $R\varepsilon(\omega)$ em função da energia, como mostra as figs. 5.18 - 5.20. Os maiores valores da constate dielétrica $R\varepsilon(\omega)$ da polarização paralela $E\|z$ correspondem às conformações (5,5). Além disso, as constantes dielétricas $R\varepsilon(\omega)$ de polarização perpendicular ($E\perp z$) dos X-BNNT(5,5) são analiticamente idênticas às paralelas $E\|z$ dos X-BNNT(5,0), como pode ser visto nas figs. 5.19 e 5.20, e estão em consonância com a tabela (5.4). Isso pode está relacionado com a quiralidade dos nanotubos aqui estudado.

A quiralidade do nanotubo influência no processo de condução dos compostos X-BNNTs (5,0) e (5,5), como demonstra as figs. 5.16 e 5.17. As análises das características ópticas dos materiais nanométricos presente neste capítulo são relevantes para compreendermos melhor o processo de adsorção. Contribuiu significativamente, para elucidar o comportamento da natureza semicondutora dos complexos nanotubolares com suas respectivas adsorções. No apêndice A contém resultados complementares que contribuíram em nossa analise do sistema de adsorção de átomo/moléculas em BNNT(5,0)[(5,5)].

Capítulo 6

Encapsulamento de átomos e pequenas moléculas por nanotubos BN de parede simples

O estudo de encapsulamento de moléculas gasosas como CO_2, CH_4 e NO_2 em nanotubo de nitreto de boro é importante no contexto das questões ambientais [207]. A análise do encapsulamento de nitrogênio por BNNT foi verificado por meio da DFT para melhor compreender o processo de adsorção, com perspectiva de obter a síntese do material de alta densidade [208]. A investigação aponta que os BNNTs têm se mostrado promissores em transportar e entregar moléculas de fármacos por meio do encapsulamento de nanocarregadores do tipo BNNT [209]. O BNNT puro apresenta uma fraca reatividade química a alguns adsorvatos, o que limita a sua aplicação como sensor de gás. Uma alternativa encontrada por [210], foi por meio do encapsulamento de um único átomo de ferro por BNNT para aumentar a resposta de detecção do gás de dióxido de nitrogênio (NO_2). Assim, é importante o estudo acurado das propriedades físicas e químicas sobre o encapsulamento de átomos e moléculas por BNNT, uma vez que possuem promissoras aplicações tecnológicas e biomédicas.

Neste capítulo, será exibido o estudo *ab initio* detalhado de encapsulamento de átomos e pequenas moléculas por BNNT nas versões *zig-zag* (9,0) e *armchair* (5,5) de características semicondutoras. Usamos a quiralidade supracitada por possuírem valor de diâmetro semelhantes. Isto foi considerado para podermos encapsular o átomo de H e as moléculas H_2, O_2, N_2, CO, CO_2, NO e NO_2. O processo de encapsulamento dos compostos são ilustrados por meio dos cálculos da estabilidade energética estrutural e eletrônica. Foi calculada a corrente em função da tensão para entender o efeito de encapsulamento. Levamos em conta em nossos estudos os aspectos ópticos dos complexos para avaliar as mudanças nas funções dielétricas, que foram calculadas para campos elétricos polarizados paralelos e perpendiculares ao eixo do nanotubo. Na seção 6.1 exibimos os resultados do processo de otimização das estruturas com as moléculas encapsuladas. Mostramos na seção 6.2 as densidades de estados e as estruturas de bandas dos nanomateriais. Em 6.3 apresentamos a corrente em função da tensão. E, por fim, mostramos em 6.4 as propriedades ópticas.

6.1 Otimização dos complexos encapsulados

Empregamos o cálculo numérico *ab initio* via DFT, conforme o método computacional descrito no capítulo 3. Para isso, usamos o algorítimos BFGS quase Newtoniano, com limiares de convergência estabelecidos em $10^{-4}\ eV$ para a energia e $10^{-3}\ eV/\text{Å}$ para a força. O corte da energia cinética foi fixado em $0,34\ keV$ para as funções de onda e $3,40\ keV$ para a densidade de carga. Utilizamos o *Monkhorst-Pack* na grade formada por k pontos 1 x 1 x 36 primeira zona de Brillouin da supercélula. Levamos em consideração em nossos cálculos as correções de dispersão de longo alcance para a interação de van der Waals no funcional GGA, em virtude do processo de encapsulamento dos sistemas. A visualização e as imagens dos modelos estruturais otimizadas foram obtidos com o programa de visualização de estrutura molecular e cristalina *XCrySDen* [175].

O nanotubo BNNT *zig-zag* (9,0) contém 72 átomos e o modelo *armchair* (5,5) 80 átomos. O comprimento e diâmetro otimizados do BNNT(9,0) é $8,8$ Å e $7,2$ Å, respectivamente, e as dimensões do BNNT(5,5) são $8,7$ Å de comprimento e $6,9$ Å de diâmetro. As 8 estruturas otimizadas de X-BNNT *zig-zag* (9,0) e X-BNNT *armchair* (5,5) são mostrados nas figs. 6.1 e 6.2, respectivamente, em ambas as figuras tomamos como (a) átomo de H (b) H_2 (c) N_2 (d) O_2 (e) CO (f) NO (g) CO_2 (h) NO_2.

A possibilidade de encapsulamento das moléculas por nanotubo BNNT e a estabilidade química e energética dos complexos X-BNNTs foram examinados por meio dos cálculos das energias de ligação dadas por

$$E_b = E(X - BNNT) - [E(BNNT) + E(X)], \tag{6.1}$$

onde $E(X - BNNT)$ é a energia total dos compostos otimizados BNNT com um átomo/-molécula (X) encapsulada e $E(BNNT)$ e $E(X)$ são as energias dos BNNTs puros e do átomo/moléculas isolados, respectivamente. Observamos que, exceto quando o átomo de H é o encapsulado, para as moléculas utilizadas neste trabalho as estruturas encapsuladas por BNNT *zig-zag* (5,0) não apresentaram estabilidade energética, como mostramos na tabela (6.1). O principal motivo da instabilidade estrutural é devido ao diâmetro do BNNT *zig-zag* (5,0) ter dimensão pequena, de valor $4,0$ Å, e não conter energeticamente as moléculas em seu interior. Por isso, usamos o BNNT *zig-zag* (9,0), que têm diâmetro semelhante ao do BNNT *armchair* (5,5), para encapsular o átomo de H e as moléculas diatômicas e triatômicas supracitadas.

Na tabela (6.2) estão apresentadas distância de equilíbrio entre os agentes e um átomo de BNNT, a energia de ligação dos compostos X-BNNTs, os comprimentos de ligação entre os átomos (x e y) das moléculas encapsuladas e, nas duas ultimas colunas, estão postos os valores do *gap* da bandas dos complexos X-BNNT.

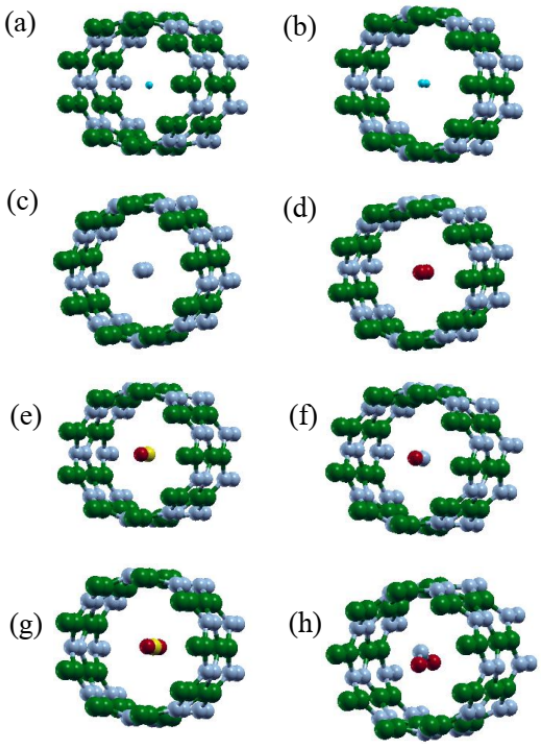

Figura 6.1 - Estruturas relaxadas com X átomo/molécula encapsulado em BNNT *zig-zag* (9,0) formando os compostos X-BNNT(9,0). (a) átomo H, (b) H_2, (c) N_2, (d) O_2, (e) CO, (f) NO, (g) CO_2 e (h) NO_2.

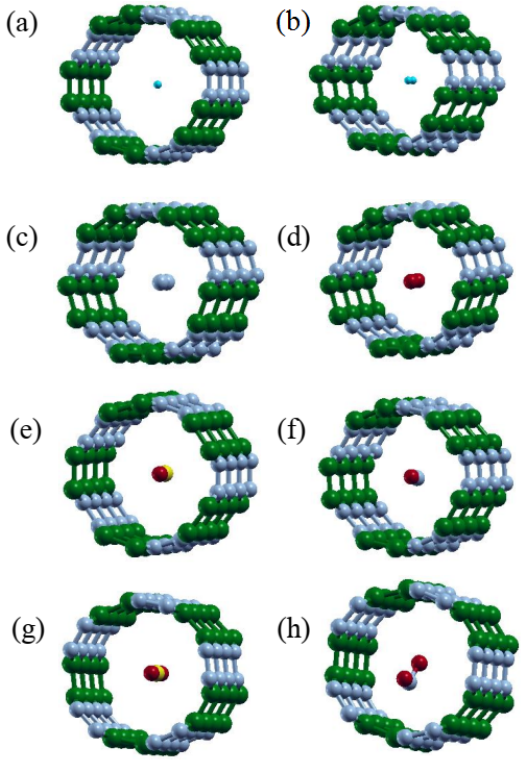

Figura 6.2 - Estruturas relaxadas com X átomo/molécula encapsulado em BNNT *zig-zag* (5,5) formando os compostos X-BNNT(5,5). (a) átomo H, (b) H_2, (c) N_2, (d) O_2, (e) CO, (f) NO, (g) CO_2 e (h) NO_2.

Tabela 6.1 - Energia de estabilidade estrutural E_b (eV) dos compostos X-BNNT(5,0) (átomo/moléculas (X) encapsulados por BNNT *zig-zag* (5,0)).

X-BNNT (5,0)	E_b (eV)
H	-4,96
H_2	2,19
N_2	3,02
O_2	1,09
CO	2,24
NO	1,00
CO_2	6,85
NO_2	3,57

Tabela 6.2 - Distância de equilíbrio mais próximos R_{X-BNNT} em (Å), isto é, entre átomo/molécula mais próximo de N ou B de BNNT. Energia de ligação E_b em (eV) dos modelos X-BNNT. Comprimento de ligação d_{x-y} dado em (Å) entre os átomo das moléculas encapsuladas, e por fim o *gap* da banda em (eV) dos complexos X-BNNT.

	R_{X-BNNT} (Å)		E_b (eV)		d_{x-y} (Å)		*gap* da band (eV)	
X-BNNT	(9,0)	(5,5)	(9,0)	(5,5)	(9,0)	(5,5)	(9,0)	(5,5)
H	3,46	3,64	-0,063	-0,862	-	-	-	-
H_2	3,51	3,57	-0,381	-0,142	0,76	0,76	1,582	0,479
N_2	3,54	3,68	-0,376	-0,338	1,11	1,11	1,634	0,471
O_2	3,46	3,65	-1,156	-1,380	1,27	1,28	-	-
CO	3,54	3,65	-0,378	-0,336	1,14	1,14	1,638	0,478
NO	3,54	3,63	-0,362	-0,423	1,16	1,17	-	-
CO_2	3,44	3,64	-0,484	-0,504	1,17	1,17	1,557	0,477
NO_2	3,30	2,99	-1,048	-1,538	1,25	1,25	-	-

Ao analisarmos a tabela (6.2), especificamente as energias de ligação E_b dos modelos, constatamos que todos os 16 sistemas são estáveis, uma vez que as energias das conformações são negativas, o que indica uma estabilidade energética estrutural dos modelos X-BNNTs. A estrutura X-BNNT(5,5) com o encapsulamento da molécula NO_2 apresenta a maior estabilidade estrutural quando comparado com os outros encapsulamentos de mesma quiralidade. Enquanto o encapsulamento do O_2 pela estrutura X-BNNT(9,0) apresentou uma maior estabilidade dentre as moléculas encapsuladas pela mesma helicidade. A energia de ligação mais baixa é a do átomo de H. Vale ressaltar que as estruturas estáveis indicam a possibilidade de transporte de vários gases poluentes, como CO, NO, CO_2, NO_2 e outras moléculas dentro do nanotubo por encapsulamento. Observa-se que as energias de estabilidade de encapsulamento das moléculas N_2, O_2, CO, NO e CO_2 são análogas entre as quiralidades BNNT(9,0)[(5,5)]. Isso evidencia que o encapsulamento independe da helicidade do BNNT, mas que pode estar relacionando com o diâmetro do nanotubo.

Constatamos na tabela (6.2), que a menor distância R_{X-BNNT} entre o átomo/-moléculas e do BNNT é do sistema encapsulado com NO_2 em ambas as quiralidades. O valor médio de R_{X-BNNT} é de aproximadamente $3,5$ Å, independentemente da helicidade de BNNT. Todos os comprimentos de ligação (d_{x-y}) das moléculas diatômicas e triatômicas são preservados quando comparados às suas posições isoladas, exceto o caso do NO_2, que sofre uma alteração de 3%, independentemente do nanotubo considerado. O alongamento do comprimento da ligação é acompanhado por uma diminuição no ângulo do ONO de 10% em BNNT(5,5) e 9% em BNNT(9,0). Quando comparamos a d_{x-y} entres as quiralidades de BNNT com o mesmo agente encapsulado, verificamos que todos possuem o mesmo comprimento.

Os *gaps* das bandas em (eV) dos complexos X-BNNT são mostrados na tabela (6.2). A comparação desses valores com o *gap* $1,568$ (eV) e $0,479$ (eV) da banda do BNNT *zig-zag* (9,0) e *armchair* (5,5) puros, respectivamente, demonstra que o encapsulamento de H, O_2, NO e NO_2 muda a natureza dos BNNTs de semicondutor para metálico. Esse comportamento são demonstrados também nas densidades de estados (DOS) e nas estruturas das bandas em torno da energia de Fermi. Nos complexos encapsulados X-SBNNT(5,5), que preservaram a característica semicondutora, os *gaps* da banda diminui. Porém, o encapsulamento de H_2 por BNNT(5,5) não altera o *gap* da band. Por outro lado, nas estruturas encapsuladas X-BNNT(9,0) de natureza semicondutora, houve aumento no *gap* da banda na maioria dos complexos. O aumento máximo na lacuna é observado para CO na versão do modelo X-BNNT(9,0), em torno de $4,5$%. No entanto, há uma diminuição no *gap* da bando com o encapsulamento de CO_2 em BNNT *zig-zag* (9,0) de aproximadamente $0,71$%.

6.2 Estrutura eletrônica do encapsulamento

As figs. 6.3 - 6.5 exibem as densidades de estados do BNNT *zig-zag* (9,0) e *armchair* (5,5) puros e das conformações com átomo/moléculas encapsulados X-BNNT(9,0) e X-BNNT(5,5). A contribuição da onda p é dominante na DOS dos nanotubos puros e também dos sistemas encapsulados X-BNNTs. Os átomos de N de BNNT são os mais contribuem na DOS. Na fig. 6.3 (a) e (b) apresentamos a DOS do BNNT(9,0) e BNNT(5,5) puros, respectivamente, com o *gap* de energia próximo ao nível de Fermi (no zero). Notamos que o *gap* de energia do BNNT(9,0) é $327,4$% maior que o *gap* de (5,5).

As figs. 6.4 e 6.5 mostram as DOS dos complexos encapsulados X-BNNT(9,0) e (5,5), respectivamente. Os agentes encapsulados H, O_2, NO e NO_2 alteraram as características dos nanotubos BNNT(9,0) e BNNT(5,5) de semicondutores para o estado metálico, como pode ser visto no *gap* de energia em torno da de Fermi. Por outro lado, os agentes encapsulados H_2, N_2, CO e CO_2 preservaram a natureza semicondutora.

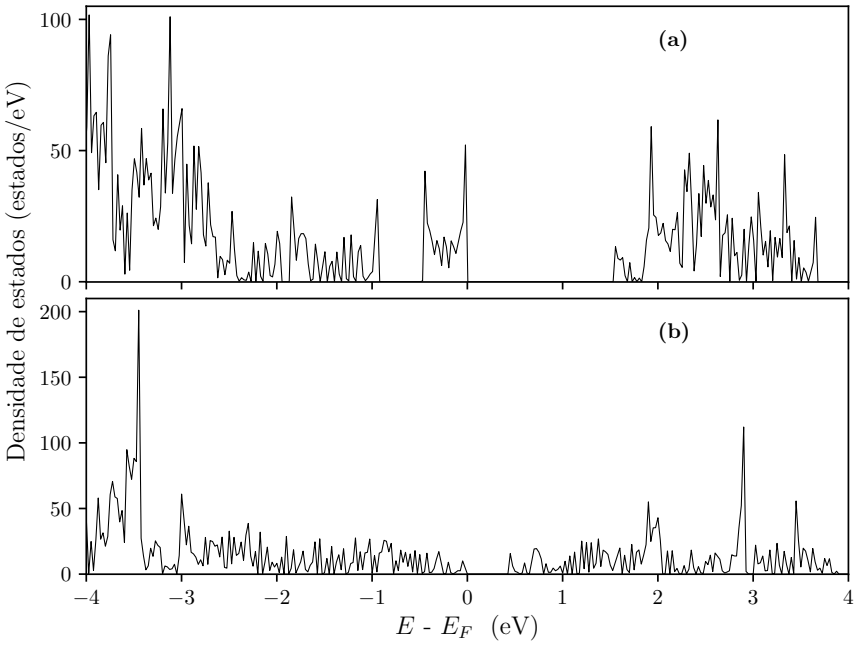

Figura 6.3 - Densidade total de estados (estados/eV) da supercélula unitária do BNNT puro: (a) (9,0) e (b) (5,5).

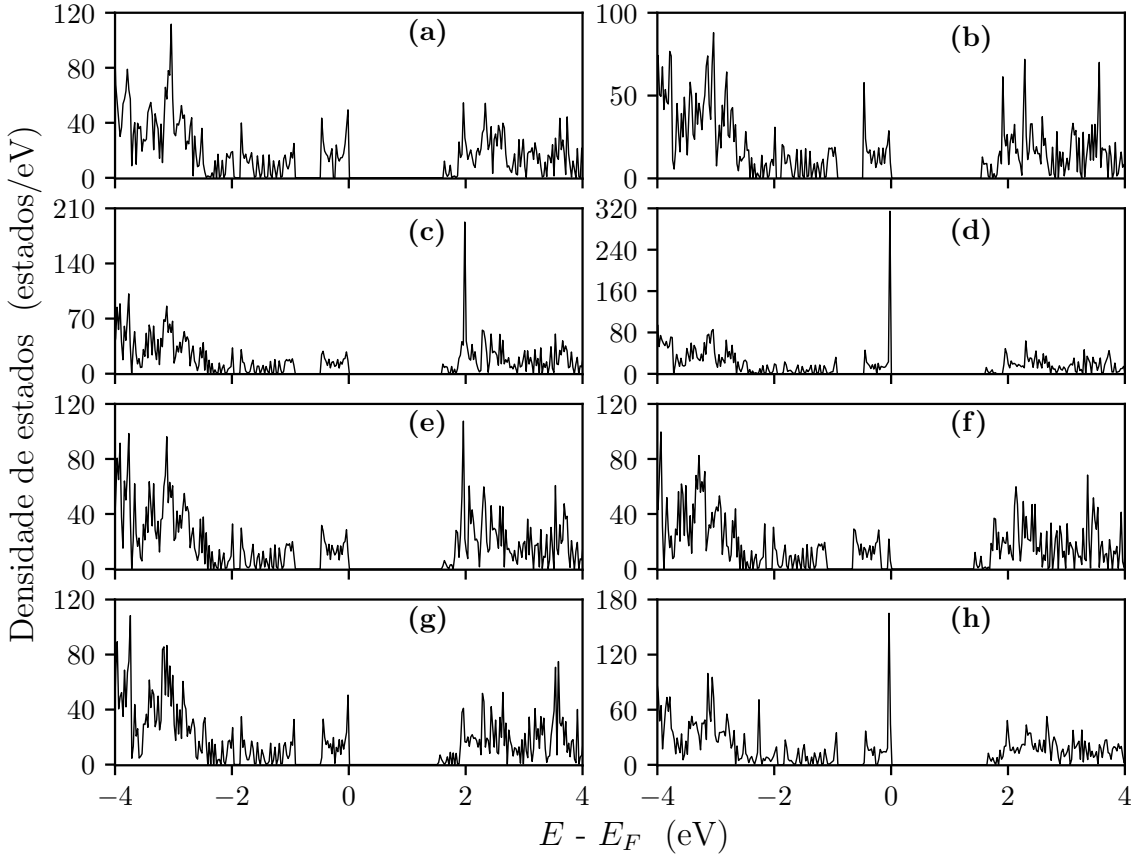

Figura 6.4 - Densidade total de estados (estados/eV) dos complexos X-BNNT(9,0), com BNNT *zig-zag* (9,0) encapsulando X (átomo/moleculas): (a) H, (b) H_2, (c) N_2, (d) O_2, (e) CO, (f) NO, (g) CO_2 e (f) NO_2.

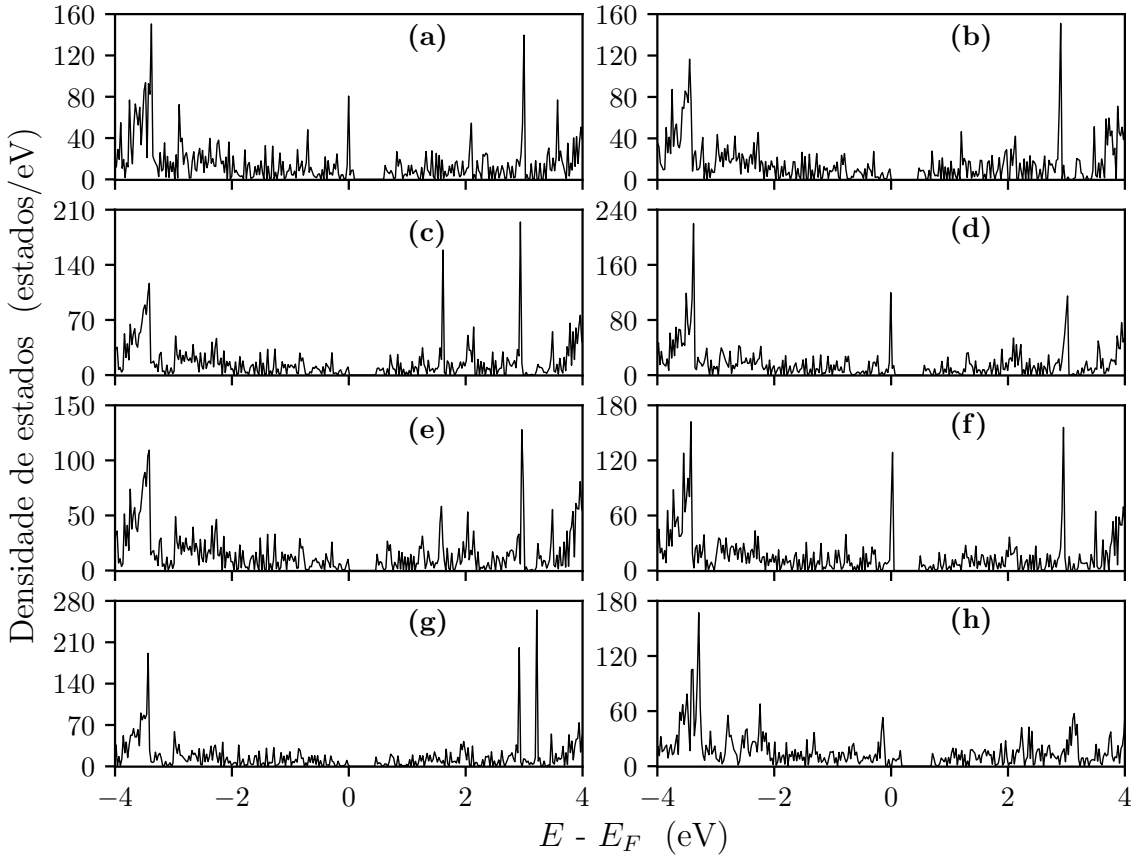

Figura 6.5 - Densidade total de estados (estados/eV) dos complexos X-BNNT(5,5), com BNNT *armchair* (5,5) encapsulando X (átomo/moleculas): (a) H, (b) H_2, (c) N_2, (d) O_2, (e) CO, (f) NO, (g) CO_2 e (f) NO_2.

As modificações mais evidentes na DOS acima da energia de Fermi são observadas nas conformações X-BNNT(9,0), com os agentes N_2 e CO, enquanto abaixo da energia de Fermi os dos agentes O_2 e NO_2 modificam a DOS do BNNT(9,0). Para a versão X-BNNT(5,5) acima da energia de Fermi é observada uma modificação na DOS devido ao encapsulamento de N_2, com os agentes O_2 e NO exibindo a alteração mais visíveis na DOS no nível de Fermi.

As estruturas de bandas exibidas nas figs. 6.6 - 6.8 correspondem ao BNNT *zig-zag* (9,0) e *armchair* (5,5) puros, e aos sistemas X-SBBNT(9,0) e (5,5) encapsulados, nessa devida ordem. A fig. 6.6 mostra a estrutura de banda do BNNT *zig-zag* (9,0) em (a) e (b) *armchair* (5,5), onde observamos o *gap* da banda em torno do nível de Fermi (linha vermelha tracejada), em consonância com as densidade de estados fig. 6.3. Enquanto as fig. 6.7 e 6.8 exibem as estruturas de bandas dos sistemas X-BNNT(9,0) e (5,5) encapsulados para varios X: a) H, (b) H_2, (c) N_2, (d) O_2, (e) CO, (f) NO, (g) CO_2 e (f) NO_2, respectivamente. Como pode ser visto nas estruturas de bandas, nas conformações X-BNNT(9,0) e (5,5), a natureza semicondutora após o encapsulamento das moléculas H_2, N_2, CO e CO_2 é preservada. Com o encapsulamento de H, O_2, NO e NO_2 há uma transição no aspecto semicondutor para metálico. As estruturas de bandas

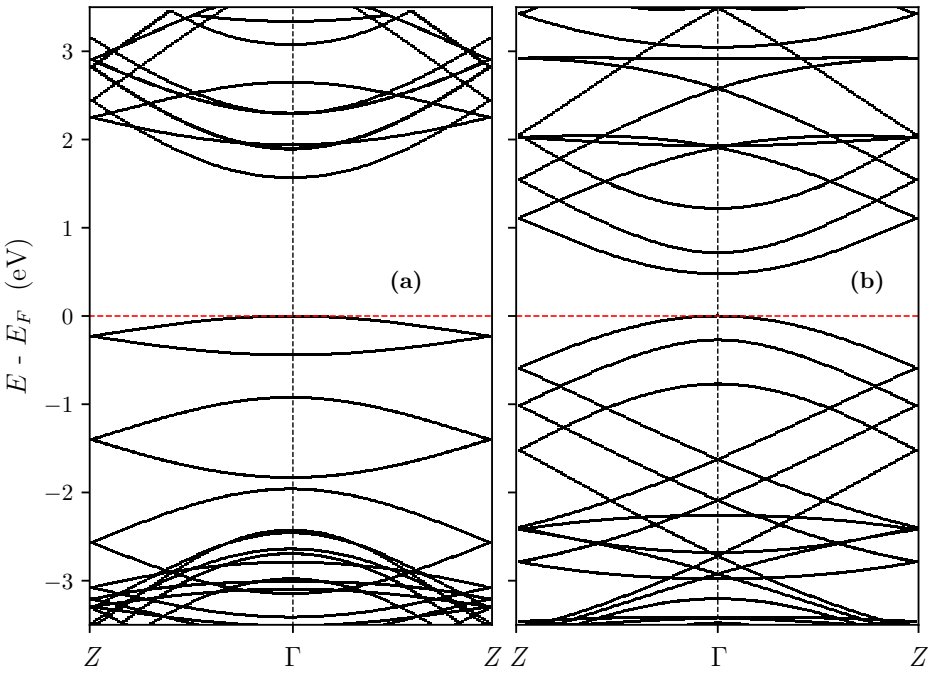

Figura 6.6 - Estruturas de banda do BNNT *zig-zag* (9,0) em (a) e (b) *armchair* (5,5) puros. O nível de Fermi é indicado pela linha vermelha tracejada.

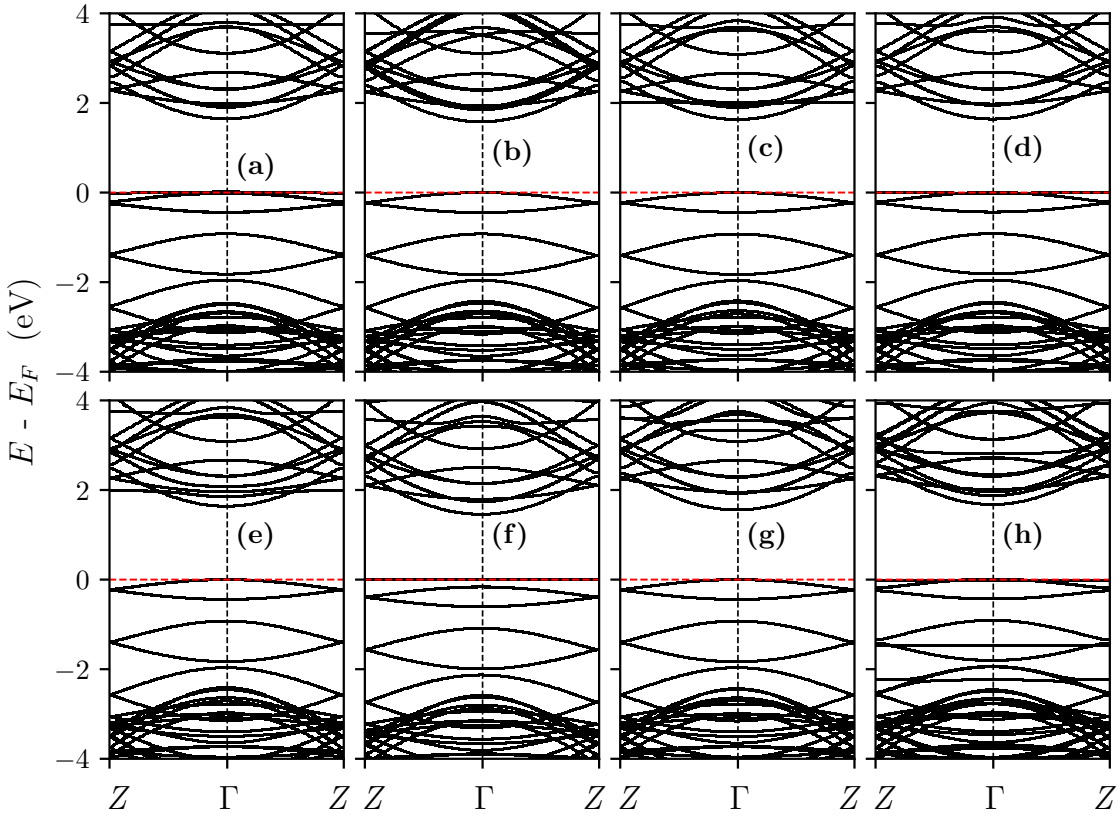

Figura 6.7 - Estruturas de banda da conformação X-BNNT(9,0) encapsulada para vários X: (a) H, (b) H_2, (c) N_2, (d) O_2, (e) CO, (f) NO, (g) CO_2 e (f) NO_2. O nível de Fermi é indicado pela linha tracejada vermelha.

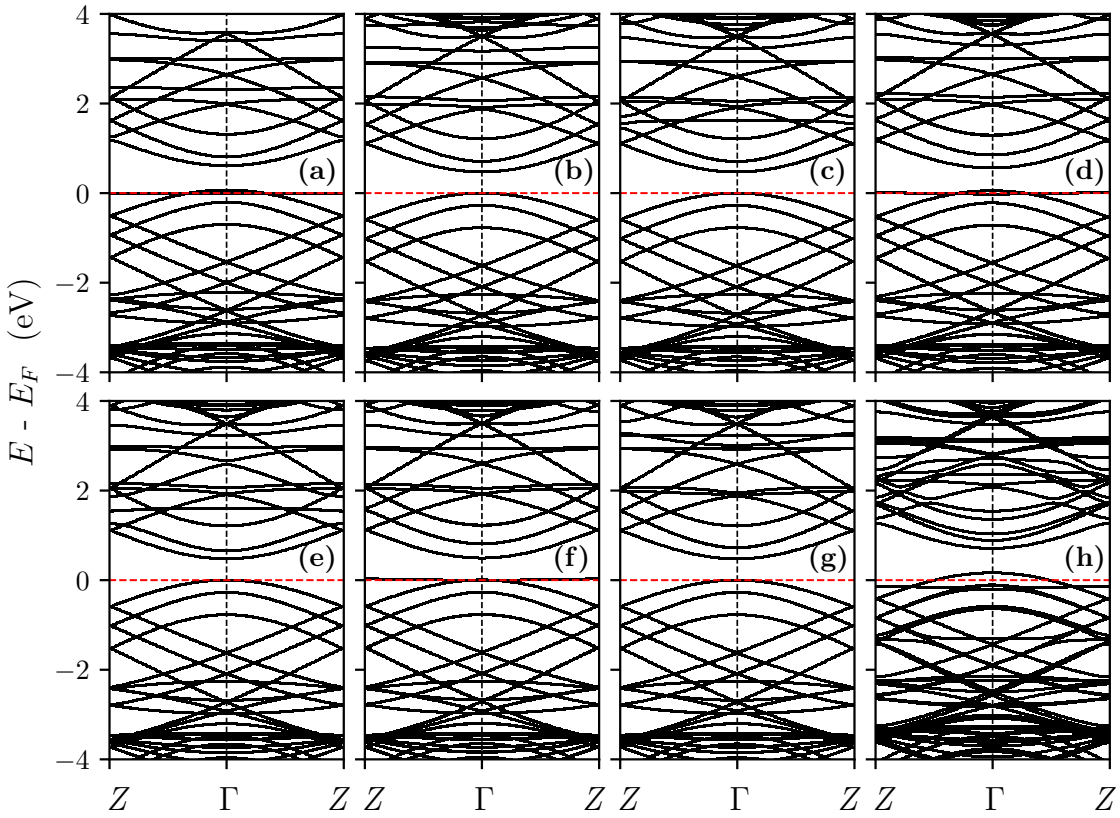

Figura 6.8 - Estruturas de banda da conformação X-BNNT(5,5) encapsulada para vários X: (a) H, (b) H_2, (c) N_2, (d) O_2, (e) CO, (f) NO, (g) CO_2 e (f) NO_2. O nível de Fermi é indicado pela linha tracejada vermelha.

dos complexos X-BNNT(9,0) e (5,5) estão de acordo com as DOS das figs. 6.4 e 6.5. A tabela (6.3) mostra as variações nos valores da energia de Fermi, isto é, suas variações para longe ou para perto da borda da banda de valência, em comparação com os nanotubos (9,0) e (5,5) puros confirmam a interação acima.

As estruturas de bandas exibidas nas figs. 6.6 - 6.8 correspondem ao BNNT *zig-zag* (9,0) e *armchair* (5,5) puros, e aos sistemas X-SBBNT(9,0) e (5,5) encapsulados, nessa devida ordem. A fig. 6.6 mostra a estrutura de banda do BNNT *zig-zag* (9,0) em (a) e (b) *armchair* (5,5), onde observamos o *gap* da banda em torno do nível de Fermi (linha vermelha tracejada), em consonância com as densidade de estados fig. 6.3. Enquanto as fig. 6.7 e 6.8 exibem as estruturas de bandas dos sistemas X-BNNT(9,0) e (5,5) encapsulados para varios X: a) H, (b) H_2, (c) N_2, (d) O_2, (e) CO, (f) NO, (g) CO_2 e (f) NO_2, respectivamente. Como pode ser visto nas estruturas de bandas, nas conformações X-BNNT(9,0) e (5,5), a natureza semicondutora após o encapsulamento das moléculas H_2, N_2, CO e CO_2 é preservada. Com o encapsulamento de H, O_2,NO e NO_2 há uma transição no aspecto semicondutor para metálico. As estruturas de bandas dos complexos X-BNNT(9,0) e (5,5) estão de acordo com as DOS das figs. 6.4 e 6.5. A tabela (6.3) mostra as variações nos valores da energia de Fermi, isto é, suas variações para longe ou para perto da borda da banda de valência, em comparação com os nanotubos

(9,0) e (5,5) puros confirmam a interação acima.

A tabela (6.3) contém os valores das variações do nível de Fermi (ΔE_F em eV) dos complexos X-BNNT(9,0) e (5,5) devido o encapsulamento e os valores de transferência de cargas em (e), usando a análise de população de Lowdin entre os complexos X-BNNTs e os átomos e moléculas isoladas. A variação é calculada com a seguinte relação: $\Delta E_F = E_F - E_F^0$, sendo E_F a energia de Fermi dos compostos X-SBBNTs e E_F^0 energia de Fermi dos nanotubos puros.

Analisando a tabela (6.3), verificamos que a maioria dos sistemas encapsulados aumentou os valores de energia do nível de Fermi, indicando uma transferência de carga no processo de encapsulamento. O maior deslocamento da energia de Fermi para cima é observado para o encapsulamento NO-BNNT(9,0). Por outo lado, o maior deslocamento da energia de Fermi para baixo é atribuído à estrutura encapsulada NO_2-BNNT(5,5). O nível de Fermi diminui para a estrutura H-BNNT, nas conformações (5,5) e (9,0), e para o complexo O_2-BNNT(5,5), como pode ser visto na tabela (6.3). Essas varições no nível de Fermi foram observadas anteriormente no processo de dopagem em BNNT e CNTs por [202,203,205,206,211], onde os valores positivos da ΔE_F indicam dopagem intrínseca do nanotubo por encapsulamento.

Tabela 6.3 - Transferência de carga em (e) e variação da energia de Fermi em (eV) de BNNT das moléculas encapsuladas.

	Transferência de cargas (e)		Variação da energia de Fermi (eV)	
X-BNNT	(9,0)	(5,5)	(9,0)	(5,5)
H	0,327	0,390	-0,012	-0,093
H_2	0,017	0,012	0,037	0,019
N_2	0,008	0,003	0,064	0,069
O_2	0,357	0,406	0,044	-0,013
CO	0,001	-0,007	0,063	0,070
NO	0,003	0,054	0,227	0,056
CO_2	0,023	0,012	0,095	0,098
NO_2	0,836	0,618	0,053	-0,102

As cargas de Lowdin calculadas para o BNNT(9,0) são $5,18\ e$ $(2,75\ e)$ para N (B), sendo o resultado da contribuição dos orbitais s e p com os respectivos valores $1,23\ e$ $(0,72\ e)$ e $3,95\ e$ $(2,03\ e)$, nessa devida ordem. Observamos na tabela (6.3) que os dados de transferência de cargas, indicam que o átomo de H e todas as moléculas aceitam cargas no processo de encapsuladas por BNNT(9,0) e (5,5), exceto a molécula de CO em BNNT(5,5). Comparando todas as transferência de cagas dos complexos X-BNNT(9,0) e (5,5), constatamos que transferência de cargas é mais elevada na estrutura NO_2-BNNT(9,0) e a menor é no complexo CO-BNNT(9,0). Dentre os X-BNNT(5,5) ,

a molécula N_2 apresenta a menor transferência de carga. É importante ressaltar, que as estruturas X-BNNTs que mantiveram a propriedade semicondutora apresentam baixa transferência de carga, em comparação com os compósitos que sofreram uma transição de semicondutor para metálica.

6.3 Propriedade de condução do encapsulamento

Calculamos as propriedade de condução por meio do pacote Want que é um complemento do Quantum Espresso [148, 149], com o qual obtivemos a corrente elétrica apresentada na fig. 6.9.

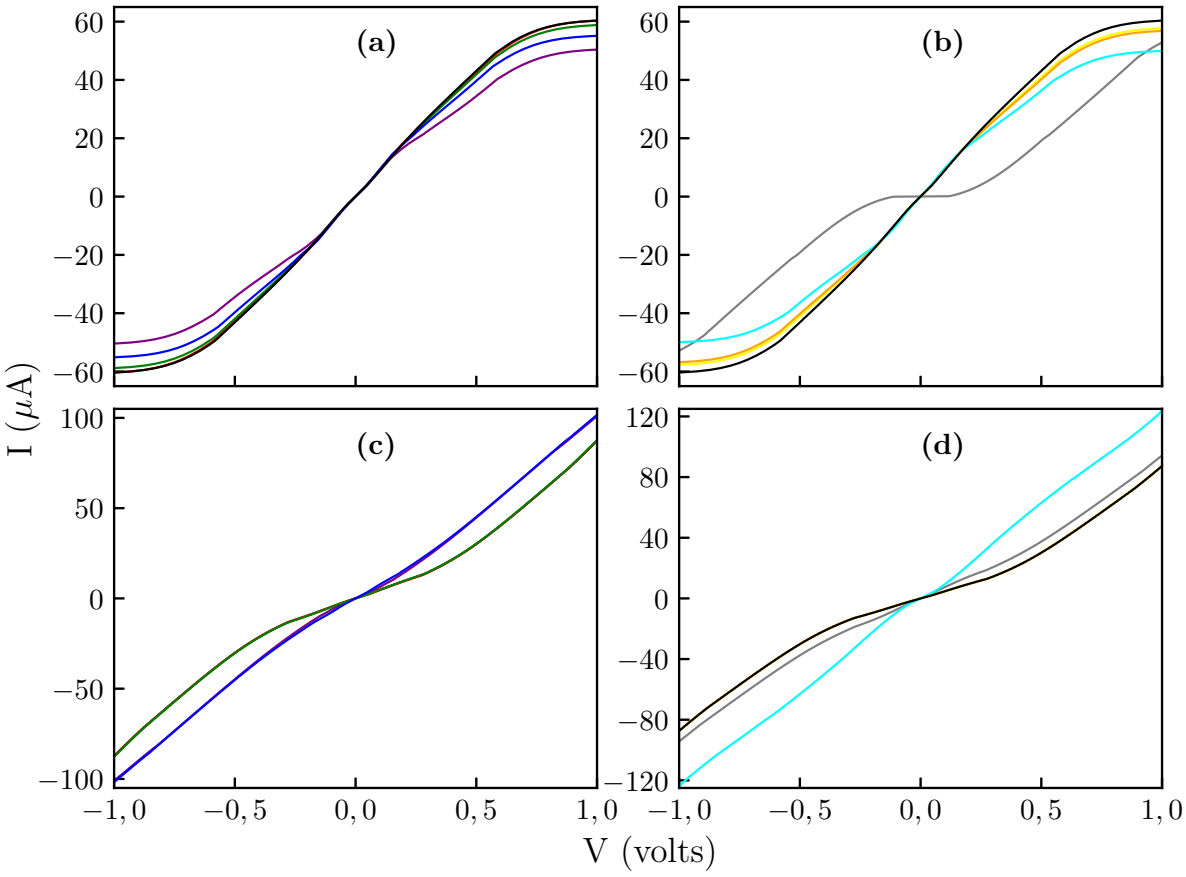

Figura 6.9 - Corrente em função da tensão complexos encapsulado X-BNNT(9,0) e (5,5), com X (átomo/moléculas). Para o X-BNNT(9,0): (a) H (roxo), H_2 (vermelho), N_2(verde) e O_2 (azul); (b) CO (amarelo), NO (cinza), CO_2 (laranja), NO_2 (ciano). Para o X-BNNT(5,5): (c) H (roxo), H_2 (vermelho), N_2(verde) e O_2 (azul); (d) CO (amarelo), NO (cinza), CO_2 (laranja), NO_2 (ciano).

A corrente em função tensão dos nanomateriais X-BNNT(9,0)[(5,5)], é mostrada na fig. 6.9. As linhas em preto representam as correntes dos BNNT(9,0) e BNNT(5,5) puros. Em (a) e (c) mostramos as correntes do X-BNNT(9,0) e do X-BNNT(5,5), respectivamente, com os seguintes encapsulados: H (roxo), H_2 (vermelho), N_2(verde), O_2 (azul). Em (b) e (d) estão apresentadas as correntes para o X-BNNT(9,0) e X-BNNT(5,5), respec-

tivamente, com os encapsulados: CO (amarelo), NO (cinza), CO_2 (laranja), NO_2 (ciano). Notamos em (a) e (b) que as correntes do X-BNNT(9,0) diminuem com encapsulamento em comparação com o BNNT(9,0) puro, independentemente do agente encapsulado. A corrente que mais diminui entre todas as estruturas é a átomo de H, seguida das moléculas de NO e NO_2.

Percebemos que os complexos X-BNNT(9,0)[(5,5)] semicondutores possuem, praticamente, a mesma intensidade de corrente de seus respectivos BNNT(9,0)[(5,5)] puros. Porém, a intensidade da corrente dos compostos X-BNNT(5,5) de característica metálica aumentaram, como pode ser visto nas figs. 6.9 (c) e (d). O encapsulamento do agente NO foi o que menos alterou a corrente da conformação (5,5). Por outro lado, a intensidade da corrente do H e O_2 encapsulados em BNNT(5,5) possuem a mesma intensidade, o que condiz com os valores da transferência de caga que consta na tabela (6.3). Dessa forma, é notória a diferença do comportamento entre os dois tipos de nanotubos, onde a condutância do encapsulamento por BNNT(5,5) é maior que as versões X-BNNT(9,0).

6.4 Aspecto óptico do encapsulamento

Nesta seção, serão relatadas as características ópticas dos compostos X-BNNT(9,0) e X-BNNT(5,5) encapsulados, que apresentaram aspectos semicondutores. Os valores calculados das constantes dielétricas das moléculas X (H_2, N_2, CO e CO_2) encapsuladas em BNNT(9,0) e BNNT(5,5) constam na tabela (6.4). Consideramos a polarização perpendicular ($E\perp z$) e paralela ($E\parallel z$) ao eixo do nanotubo (z). Os valores das constantes dielétrica do BNNT(9,0)[(5,5)] é 1,54 [1,59] para $E\perp z$ e 1,54 [3,1] para $E\parallel z$. Analisando a tabela (6.4), notamos que as constantes dielétricas aumentam no encapsulamento para todos os sistemas aqui estudados. Para a polarização paralela ao eixo, constatamos que as constantes dielétricas dos complexos X-BNNT(5,5) são praticamente o dobro das constantes dielétricas do X-BNNT(9,0), com o maior valor do composto CO-BNNT(9,0). A constante dielétrica para a polarização $E\parallel z$ dos sistemas (9,0) possuem valores aproximados às dos complexos (5,5) com polarização $E\perp z$.

Tabela 6.4 - Constantes dielétricas estáticas com polarizações perpendiculares ($E\perp z$) e paralelas ($E\parallel z$) ao eixo do tubo.

	$E\perp z$		$E\parallel z$	
X-BNNT	(9,0)	(5,5)	(9,0)	(5,5)
H_2	1,65	1,76	1,72	3,36
N_2	1,62	1,81	1,66	3,39
CO	1,68	1,72	1,77	3,40
CO_2	1,65	1,77	1,71	3,36

A fig. 6.10 mostra as componentes reais [$Re\varepsilon(\omega)$] e imaginárias [$Im\varepsilon(\omega)$] das constantes dielétricas dos sistemas semicondutores X-BNNT(9,0)[(5,5)] em função da energia.

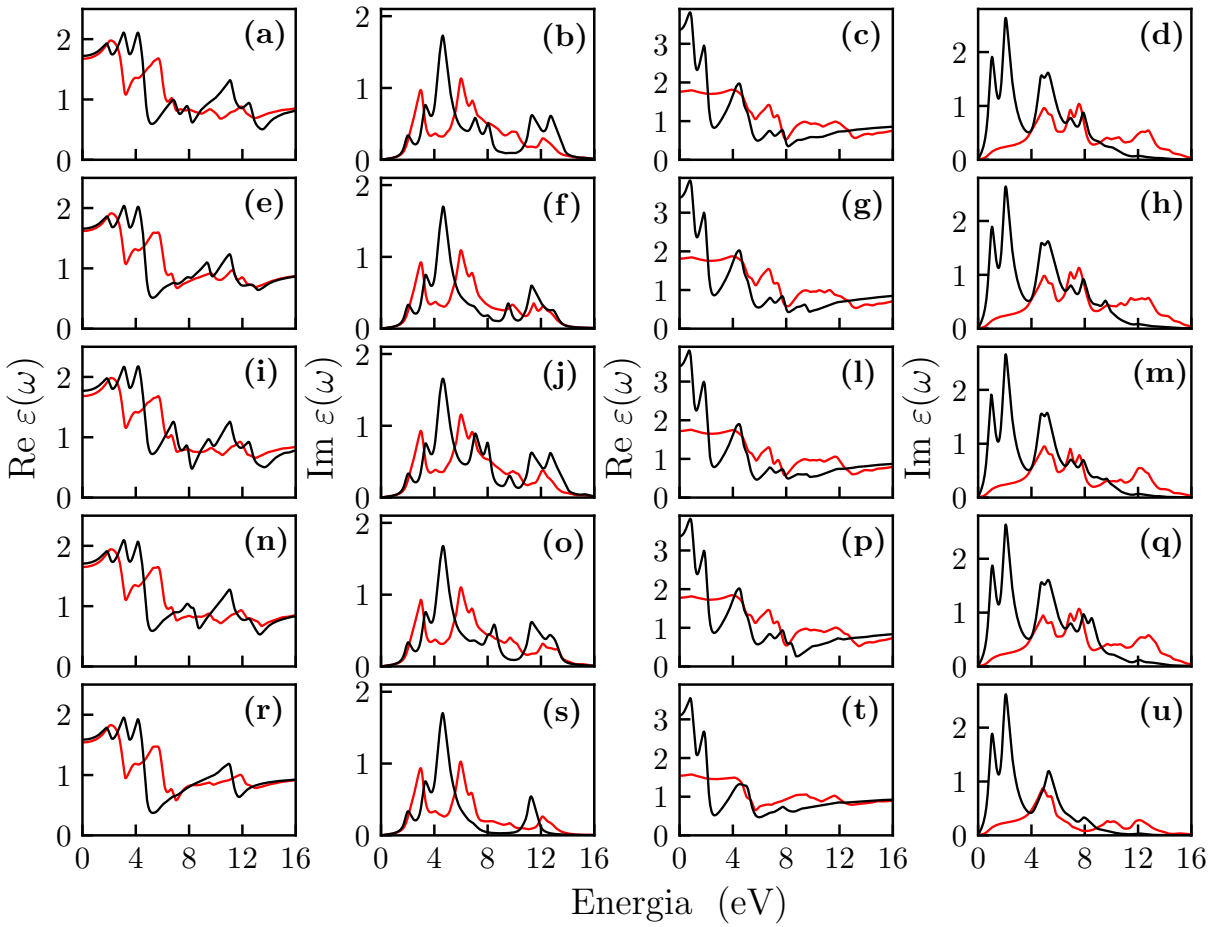

Figura 6.10 - Constante dielétrica em fução da energia para o BNNT(9,0) e BNNT(5,5) puros e para os sistemas X-BNNT(9,0) X-BNNT(5,5), com X (H_2, N_2, CO e CO_2). As constantes dielétricas com a polarização perpendicular ($E\perp z$) ao eixo do nanotubo são representadas por linhas vermelhas e com a polarização paralela ($E\|z$) por linha preta. A primeira e segunda colunas pertencem ao arranjo (9,0) e terceira e quarta colunas ao sistema (5,5). A primeira linha corresponde aos BNNT(9,0) e BNNT(5,5) puros. A primeira linha das duas colunas da esquerda (direita) corresponde ao BNNT(9,0)[(5,5)]; a segunda linha das duas colunas da esquerda (direita) corresponde ao H_2-BNNT(9,0)[(5,5)]; a terceira linha das duas colunas da esquerda (direita) corresponde ao N_2-BNNT(9,0)[(5,5)]; a quarta linha das duas colunas da esquerda (direita) corresponde ao CO-BNNT(9,0)[(5,5)]; e a quinta linha das duas colunas da esquerda (direita) corresponde ao CO_2-BNNT(9,0)[(5,5)].

As constantes dielétricas com a polarização perpendicular ($E\perp z$) ao eixo do nanotubo são representadas por linhas vermelhas e com a polarização paralela ($E\|z$) por linha preta. A primeira e a segunda coluna representam, respectivamente, $[Re\varepsilon(\omega)]$ e $[Im\varepsilon(\omega)]$ do composto BNNT(9,0); a terceira e a quarta coluna representam, respectivamente, $[Re\varepsilon(\omega)]$ e $[Im\varepsilon(\omega)]$ da estrutura X-BNNT(5,5). A primeira linha das duas colunas da esquerda (direita) corresponde ao BNNT(9,0)[(5,5)]; a segunda linha das duas colunas da esquerda (direita) corresponde ao H_2-BNNT(9,0)[(5,5)]; a terceira linha das duas colunas da esquerda (direita) corresponde ao N_2-BNNT(9,0)[(5,5)]; a quarta linha das duas colunas da esquerda (direita) corresponde ao CO-BNNT(9,0)[(5,5)]; e a quinta linha das duas colunas da esquerda (direita) corresponde ao CO_2-BNNT(9,0)[(5,5)].

Observando as componentes $Im\varepsilon(\omega)$ na fig. 6.10, o inicio da elevação do primeiro

pico da constante dielétrica paralela ao eixo do nanotubo $E\|z$ (linha preta), está associado ao limiar do *gap* da banda das suas respectivas estruturas, ou seja, o *gap* óptico é analiticamente igual ao *gap* da banda. Esses picos estão associados com transições dos portadores entre a banda de valência e de condução. Observamos que a componente real em todos os espectros ópticos tendem a um limiar de alta frequência $R\varepsilon(\omega)$ em função da energia. Em todos os sistemas o *gap* óptico e a tabela (6.4) com os valores das constates dielétricas contribuíram em conjunto com as DOS, estruturas de bandas para elucidar o processo de encapsulamento de átomo e moléculas por nanotubo de nitreto de boro de quiralidade *zig-zag* (9,0) e *armchair* (5,5). No apêndice A estão resultados complementares que nos auxiliaram na analise do processo da adsorção interna de átomo/moléculas no BNNT(9,0)[(5,5)].

Capítulo 7

Conclusão

O objetivo dessa tese foi de realizar estudos sistemáticos para investigar a estabilidade energética e estrutural, e analisar as propriedades eletrônicas e ópticas de protótipos teóricos nanotubulares de parede simples, usando cálculos *ab initio* através da DFT. Primeiramente, analisamos nanotubos CNNT, BNNT e CBNT com quiralidade *zig-zag* e *armchair* para diferentes diâmetros. Posteriormente, examinamos de forma sistemática a estabilidade energética e estrutural, as propriedades eletrônicas e ópticas da adsorção do átomo (H), das moléculas diatômica (H_2, O_2, N_2, CO, NO) e triatômica (CO_2, NO_2) em BNNT(5,0)[(5,5)], no sitio de interação N ou B do nanotubo. Por fim, estudamos detalhadamente os impactos do encapsulamento do átomo de H e moléculas diatômica (H_2, O_2, N_2, CO, NO) e triatômica (CO_2, NO_2) nos nanotubos semicondutores de nitreto de boro de geometria *zig-zag* e *armchair*.

A estabilidade dos nanotubos CNNT, BNNT e CBNT está fortemente relacionada com o diâmetro, isto é, a estabilidade dos nanotubos aumenta com o aumento do diâmetro. Os nanotubos CNNT com diâmetros correspondentes a $n < 4$ são instáveis. Sendo assim, sua estabilidade é assegurada para diâmetro para os casos em que $n \geq 4$. O menor nanotubo CNNT estável possui diâmetro de $3,03$ Å. Nanotubos CNNT na quiralidade *zig-zag* têm características metálicas independentemente da dimensão do diâmetro, enquanto na versão *armchair* são considerados metálicos para $n \geq 6$. Os nanotubos BNNT com diâmetro associado a $n \geq 5$ apresentaram aspectos semicondutores de pequeno *gap* de energia, independentemente da quiralidade. O *gap* de energia dos nanotubos BNNT sofrem variação com o diâmetro. Essas modificação são bastante acentuadas na geometria *zig-zag* e chegam a saturar com o aumento do raio. Nanotubos CBNT são intrinsecamente metálicos, independentemente das dimensões geométricas e quiralidade. De uma forma geral, a corrente em função da tensão contribuiu no processo de classificação da natureza dos nanotubos, onde os de aspecto metálicos possuem condutância mais elevada que os semicondutores. As modificações no *gap* da energia no nível de Fermi foram verificadas nas estruturas de bandas e densidade de estados, sendo essenciais para classificar a característica eletrônica dos nanotubos, já mencionadas anteriormente. Avaliamos diversos funcionais para a energia de troca e correlação no cálculo do *gap* da banda de todos os nanotubos, comprovando que não há dependência do tipo de funcional.

A adsorção do átomo (H), das moléculas diatômica (H_2, O_2, N_2, CO, NO) e triatômica (CO_2, NO_2) no nanotubo BNNT(5,0)[(5,5)] formou os complexos X-BNNT(5,0)[(5,5)] (sendo X - o átomo (H) ou as moléculas diatômica ou triatômica). Esses complexos possuem estabilidade estrutural e energética, demonstrando possível aplicabilidade do BNNT como filtro ou sensor ótico de gases poluentes, como por exemplo os gás de CO_2 e NO_2. Comparamos os dados estruturais, eletrônicos e ópticos dos complexos entre si e com as respectivas versões BNNT(5,0)[(5,5)]. Os resultados evidenciam que os compostos constituídos com H_2, N_2, CO e CO_2 mantêm a característica semicondutora de BNNT, independentemente do local de adsorção ou da helicidade do nanotubo. Porém, os sistemas com os adsorbatos H, NO e N_2 induzem uma transição no estado eletrônico do BNNT de semicondutor para metálico. Por outro lado, a transição no estado eletrônico induzida pelo adsorvato O_2 depende do sitio e da quiralidade de BNNT. As mudanças no *gap* da energia no nível de Fermi verificadas nas estruturas de bandas, nas densidade de estados sustentam as elucidações supracitadas. Essas alterações também foram confirmadas na corrente em função da tensão dos sistemas X-BNNT(5,0)[(5,5)]. Vale salientar, entre todos as estruturas X-BNNT(5,0)[(5,5)], o composto H-BNNT(5,0)[(5,5)] apresentou ser o mais estável, de acordo com a energia de ligação, a distância de equilíbrio e a análise de densidade de carga.

A geometria dos nanotubos influência na estabilidade estrutural energética no encapsulamento de átomo e molécula. Como demonstrou o nanotubo BNNT(5,0) (quiralidade *zig-zag*) que não adquiriu estabilidade energética por ter diâmetro pequeno. Por isso, substituímos pelo BNNT(9,0) de mesma helicidade e que possui, analiticamente, dimensões idênticas do BNNT(5,5), com geometria *armchair*. Os resultados mostram que o encapsulamento do átomo (H), das moléculas diatômica (H_2, O_2, N_2, CO, NO) e triatômica (CO_2, NO_2) (agentes[X]) pelo nanotubo BNNT(9,0)[(5,5)] formaram sistemas X-BNNT(9,0)[(5,5)] estáveis, tanto estruturalmente como energeticamente. A estabilidade dos sistemas X-BNNT(9,0)[(5,5)] evidencia a utilização do nanotubo BNNT no encapsulamento de gases poluentes tais como: CO, NO CO_2 e NO_2, que podem ser vantajosos para aplicações em questões de natureza ambiental, e em outras aplicações de carregamento e entrega de fármacos, por exemplo. As alterações no *gap* da energia no nível de Fermi demonstradas nas estruturas de bandas e nas densidade de estados confirmam que os sistemas encapsulados X-BNNT(9,0)[(5,5)] com H_2, N_2, CO e CO_2 mantêm a característica semicondutora do BNNT(9,0)[(5,5)], e com H, O_2, NO e NO_2 sofre transição eletrônica de semicondutor para metálico. A corrente em função da tensão demonstram essas modificações na natureza do BNNT(9,0)[(5,5)]. Consideramos a energia de ligação, a distância de equilíbrio e a análise de cargas para verificar a estabilidade dos complexos X-BNNT(9,0)[(5,5)], e constatamos que dentre todos os complexos o mais estável é o NO_2-BNNT.

Dessa forma, o protótipo teórico nanotubular de nitreto de boro de parede simples (BNNT) estudado nesta tese tem potencialidade de aplicação tecnológica como dispositivos eletrônicos, filtros e sensores ópticos de gases tóxicos e na biotecnologia como transportador e entrega de fármacos.

Referências Bibliográficas

[1] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C. *Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications*. [S.l.]: Elsevier, 1996.

[2] CHOPRA, N. G. et al. Boron nitride nanotubes. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 269, n. 5226, p. 966–967, 1995.

[3] HACOHEN, Y. R. et al. Cage structures and nanotubes of nicl 2. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 395, n. 6700, p. 336–337, 1998.

[4] GOLDBERGER, J. et al. Single-crystal gallium nitride nanotubes. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 422, n. 6932, p. 599–602, 2003.

[5] KIRICSI, I. et al. The advantages of ozone treatment in the preparation of tubular silica structures. *Applied Catalysis A: General*, Elsevier, v. 203, n. 1, p. L1–L4, 2000.

[6] SONG, L. et al. Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers. *Nano letters*, ACS Publications, v. 10, n. 8, p. 3209–3215, 2010.

[7] CI, L. et al. Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 9, n. 5, p. 430–435, 2010.

[8] EHLI, C. et al. Manipulating single-wall carbon nanotubes by chemical doping and charge transfer with perylene dyes. *Nature Chemistry*, Nature Publishing Group, v. 1, n. 3, p. 243–249, 2009.

[9] LAI, L. et al. Structural and electronic properties of fluorinated boron nitride nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 110, n. 29, p. 14092–14097, 2006.

[10] CHANG, H. et al. Adsorption of nh 3 and no 2 molecules on carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 79, n. 23, p. 3863–3865, 2001.

[11] EL-BARBARY, A. et al. Adsorption of co, co 2, no and no 2 on boron nitride nanotubes: Dft study. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, Scientific Research Publishing, v. 5, n. 03, p. 154, 2015.

[12] ZHAO, J. et al. Electronic properties of carbon nanotubes with covalent sidewall functionalization. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 108, n. 14, p. 4227–4230, 2004.

[13] BEHESHTIAN, J. et al. Dft study on the functionalization of a bn nanotube with sulfamide. *Applied surface science*, Elsevier, v. 266, p. 182–187, 2013.

[14] PAN, X.; BAO, X. The effects of confinement inside carbon nanotubes on catalysis. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 44, n. 8, p. 553–562, 2011.

[15] XU, H. et al. Theoretical study of boron nitride nanotubes as drug delivery vehicles of some anticancer drugs. *Theoretical Chemistry Accounts*, Springer, v. 137, n. 7, p. 1–15, 2018.

[16] GIMÉNEZ-LÓPEZ, M. del C. et al. Encapsulation of single-molecule magnets in carbon nanotubes. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 1, p. 1–6, 2011.

[17] DHUNGANA, K. B.; PATI, R. Boron nitride nanotubes for spintronics. *Sensors*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 14, n. 9, p. 17655–17685, 2014.

[18] ZHANG, C.-H.; RAN, Q.; SHEN, J. Structural stability of silicene-like nanotubes. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 183, n. 1, p. 30–33, 2012.

[19] LIN, X.; LU, J.; ZHU, H. The stability and electronic properties of a new allotrope of silicene and silicon nanotube. *Superlattices and Microstructures*, Elsevier, v. 101, p. 480–487, 2017.

[20] ZHANG, D.; ZHANG, R. Theoretical prediction on aluminum nitride nanotubes. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 371, n. 3-4, p. 426–432, 2003.

[21] NOEI, M.; SOLEYMANABADI, H.; PEYGHAN, A. A. Aluminum nitride nanotubes. *Chemical Papers*, Springer, v. 71, n. 5, p. 881–893, 2017.

[22] HU, J. et al. Gallium nitride nanotubes by the conversion of gallium oxide nanotubes. *Angewandte Chemie*, Wiley Online Library, v. 115, n. 30, p. 3617–3621, 2003.

[23] DADRASI, A.; ALBOOYEH, A.; MASHHADZADEH, A. H. Mechanical properties of silicon-germanium nanotubes: A molecular dynamics study. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 498, p. 143867, 2019.

[24] HERRERA-CARBAJAL, A. et al. A theoretical study on the electronic, structural and optical properties of armchair, zigzag and chiral silicon–germanium nanotubes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, 2021.

[25] KANG, S.-K. et al. Dissolution chemistry and biocompatibility of silicon-and germanium-based semiconductors for transient electronics. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 7, n. 17, p. 9297–9305, 2015.

[26] YOO, J.-K. et al. Scalable fabrication of silicon nanotubes and their application to energy storage. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 24, n. 40, p. 5452–5456, 2012.

[27] SONG, T. et al. Arrays of sealed silicon nanotubes as anodes for lithium ion batteries. *Nano letters*, ACS Publications, v. 10, n. 5, p. 1710–1716, 2010.

[28] BEHESHTIAN, J. et al. A theoretical study of co adsorption on aluminum nitride nanotubes. *Structural Chemistry*, Springer, v. 23, n. 3, p. 653–657, 2012.

[29] STAN, G. et al. Elastic moduli of faceted aluminum nitride nanotubes measured by contact resonance atomic force microscopy. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 20, n. 3, p. 035706, 2008.

[30] RADUSHKEVICH, L.; LUKYANOVICH, V. á. O strukture ugleroda, obrazujucegosja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. *Zurn Fisic Chim*, v. 26, n. 1, p. 88–95, 1952.

[31] MINTMIRE, J. W.; DUNLAP, B. I.; WHITE, C. T. Are fullerene tubules metallic. *Physical review letters*, APS, v. 68, n. 5, p. 631, 1992.

[32] IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, Nature Publishing Group, v. 354, n. 6348, p. 56, 1991.

[33] EBBESEN, T. W. Carbon nanotubes. *Physics today*, [New York, American Institute of Physics], v. 49, n. 6, p. 26–35, 1996.

[34] IIJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *nature*, Nature Publishing Group, v. 363, n. 6430, p. 603–605, 1993.

[35] BETHUNE, D. et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 363, n. 6430, p. 605–607, 1993.

[36] RUBIO, A.; CORKILL, J. L.; COHEN, M. L. Theory of graphitic boron nitride nanotubes. *Physical Review B*, APS, v. 49, n. 7, p. 5081, 1994.

[37] RUOFF, R. S.; LORENTS, D. C. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. *carbon*, Elsevier, v. 33, n. 7, p. 925–930, 1995.

[38] CHANG, C. et al. Isotope effect on the thermal conductivity of boron nitride nanotubes. *Physical review letters*, APS, v. 97, n. 8, p. 085901, 2006.

[39] STEWART, D. A.; SAVIC, I.; MINGO, N. First-principles calculation of the isotope effect on boron nitride nanotube thermal conductivity. *Nano letters*, ACS Publications, v. 9, n. 1, p. 81–84, 2009.

[40] KIM, P. et al. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Physical review letters*, APS, v. 87, n. 21, p. 215502, 2001.

[41] CHANG, C.-W. et al. Breakdown of fourier's law in nanotube thermal conductors. *Physical review letters*, APS, v. 101, n. 7, p. 075903, 2008.

[42] CHOPRA, N. G.; ZETTL, A. Measurement of the elastic modulus of a multi-wall boron nitride nanotube. *Solid State Communications*, Elsevier, v. 105, n. 5, p. 297–300, 1998.

[43] KRISHNAN, A. et al. Young's modulus of single-walled nanotubes. *Physical review B*, APS, v. 58, n. 20, p. 14013, 1998.

[44] CHEN, Y. et al. Boron nitride nanotubes: Pronounced resistance to oxidation. *Applied physics letters*, American Institute of Physics, v. 84, n. 13, p. 2430–2432, 2004.

[45] ZHANG, X. et al. Oxidation resistance of multi-walled carbon nanotubes purified with sulfuric and nitric acids. *Journal of materials science*, Springer, v. 42, n. 19, p. 8377–8380, 2007.

[46] WILDER, J. W. et al. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 391, n. 6662, p. 59–62, 1998.

[47] ZHI, C. et al. Towards thermoconductive, electrically insulating polymeric composites with boron nitride nanotubes as fillers. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 19, n. 12, p. 1857–1862, 2009.

[48] BLASE, X. et al. Stability and band gap constancy of boron nitride nanotubes. *EPL (Europhysics Letters)*, IOP Publishing, v. 28, n. 5, p. 335, 1994.

[49] LAURET, J. et al. Optical transitions in single-wall boron nitride nanotubes. *Physical review letters*, APS, v. 94, n. 3, p. 037405, 2005.

[50] BOUMIA, L. et al. A timoshenko beam model for vibration analysis of chiral single-walled carbon nanotubes. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 59, p. 186–191, 2014.

[51] EZAWA, M. Peculiar width dependence of the electronic properties of carbon nanoribbons. *Physical Review B*, APS, v. 73, n. 4, p. 045432, 2006.

[52] LIU, Y.; DOBRINSKY, A.; YAKOBSON, B. I. Graphene edge from armchair to zigzag: the origins of nanotube chirality. *Physical Review Letters*, APS, v. 105, n. 23, p. 235502, 2010.

[53] PASTRANA-MARTÍNEZ, L. et al. Nanotubos e grafeno: os primos mais jovens na família do carbono! *Química*, v. 128, p. 21–27, 2013.

[54] CIOFANI, G.; MATTOLI, V. *Boron nitride nanotubes in nanomedicine*. [S.l.]: William Andrew, 2016.

[55] TERRONES, M. Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes. *Annual review of materials research*, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 33, n. 1, p. 419–501, 2003.

[56] MEO, M.; ROSSI, M. Prediction of young's modulus of single wall carbon nanotubes by molecular-mechanics based finite element modelling. *Composites Science and Technology*, Elsevier, v. 66, n. 11-12, p. 1597–1605, 2006.

[57] TOKIO, Y. Recent development of carbon nanotube. *Synth Met*, v. 70, p. 1511–1518, 1995.

[58] LU, J. P. Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes. *Physical Review Letters*, APS, v. 79, n. 7, p. 1297, 1997.

[59] JIN, C. et al. Fabrication of a freestanding boron nitride single layer and its defect assignments. *Physical review letters*, APS, v. 102, n. 19, p. 195505, 2009.

[60] DRESSELHAUS, M. S. et al. Carbon nanotubes. In: *The physics of fullerene-based and fullerene-related materials*. [S.l.]: Springer, 2000. p. 331–379.

[61] SHIN, H. et al. Covalent functionalization of boron nitride nanotubes via reduction chemistry. *ACS nano*, ACS Publications, v. 9, n. 12, p. 12573–12582, 2015.

[62] WENG, Q. et al. Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 45, n. 14, p. 3989–4012, 2016.

[63] XIE, S.-Y. et al. Solubilization of boron nitride nanotubes. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, n. 29, p. 3670–3672, 2005.

[64] CIOFANI, G. et al. A simple approach to covalent functionalization of boron nitride nanotubes. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 374, n. 1, p. 308–314, 2012.

[65] BAIERLE, R.; SCHMIDT, T.; FAZZIO, A. Adsorption of co and no molecules on carbon doped boron nitride nanotubes. *Solid state communications*, Elsevier, v. 142, n. 1-2, p. 49–53, 2007.

[66] WANG, R.; ZHU, R.; ZHANG, D. Adsorption of formaldehyde molecule on the pristine and silicon-doped boron nitride nanotubes. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 467, n. 1-3, p. 131–135, 2008.

[67] WU, X.; YANG, J.; ZENG, X. C. Adsorption of hydrogen molecules on the platinum-doped boron nitride nanotubes. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 125, n. 4, p. 044704, 2006.

[68] SAITO, R. et al. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied physics letters*, American Institute of Physics, v. 60, n. 18, p. 2204–2206, 1992.

[69] SAITO, R. et al. Electronic structure of graphene tubules based on c 60. *Physical Review B*, APS, v. 46, n. 3, p. 1804, 1992.

[70] CHARLIER, J.-C.; ISSI, J.-P. Electronic structure and quantum transport in carbon nanotubes. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, v. 67, n. 1, 1998.

[71] HOVE, L. V. The occurrence of singularities in the elastic frequency distribution of a crystal. *Physical Review*, APS, v. 89, n. 6, p. 1189, 1953.

[72] EBBESEN, T. W. et al. Purification of nanotubes. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 367, n. 6463, p. 519–519, 1994.

[73] THESS, A. et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 273, n. 5274, p. 483–487, 1996.

[74] GOLBERG, D. et al. Nanotubes in boron nitride laser heated at high pressure. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 69, n. 14, p. 2045–2047, 1996.

[75] LI, W. et al. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 274, n. 5293, p. 1701–1703, 1996.

[76] XIE, S. et al. Carbon nanotube arrays. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 286, n. 1, p. 11–15, 2000.

[77] LOURIE, O. R. et al. Cvd growth of boron nitride nanotubes. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 12, n. 7, p. 1808–1810, 2000.

[78] TANG, C. et al. A novel precursor for synthesis of pure boron nitride nanotubes. *Chemical Communications*, The Royal Society of Chemistry, n. 12, p. 1290–1291, 2002.

[79] ZHI, C. et al. Effective precursor for high yield synthesis of pure bn nanotubes. *Solid State Communications*, Elsevier, v. 135, n. 1-2, p. 67–70, 2005.

[80] HAHM, M. G. et al. A review: controlled synthesis of vertically aligned carbon nanotubes. *Carbon letters*, Hahm Myung Gwan; Hashim Daniel P.; Vajtai Robert; Ajayan Pulickel M., v. 12, n. 4, p. 185–193, 2011.

[81] CHEN, Y. et al. Synthesis of boron nitride nanotubes at low temperatures using reactive ball milling. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 299, n. 3-4, p. 260–264, 1999.

[82] CHEN, Y. et al. Large-quantity production of high-yield boron nitride nanotubes. *Journal of Materials Research*, Springer, v. 17, n. 8, p. 1896–1899, 2002.

[83] TANG, C. et al. Boron–oxygen luminescence centres in boron–nitrogen systems. *Chemical communications*, Royal Society of Chemistry, n. 44, p. 4599–4601, 2007.

[84] ZHI, C. et al. Phonon characteristics and cathodolumininescence of boron nitride nanotubes. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 86, n. 21, p. 213110, 2005.

[85] JAFFRENNOU, P. et al. Cathodoluminescence imaging and spectroscopy on a single multiwall boron nitride nanotube. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 442, n. 4-6, p. 372–375, 2007.

[86] HARUTYUNYAN, H. et al. Defect-induced photoluminescence from dark excitonic states in individual single-walled carbon nanotubes. *Nano letters*, ACS Publications, v. 9, n. 5, p. 2010–2014, 2009.

[87] LEBEDKIN, S. et al. Ftir-luminescence mapping of dispersed single-walled carbon nanotubes. *New Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 5, n. 1, p. 140, 2003.

[88] MURAKAMI, Y. et al. Photoluminescence sidebands of carbon nanotubes below the bright singlet excitonic levels. *Physical Review B*, APS, v. 79, n. 19, p. 195407, 2009.

[89] AKDIM, B. et al. Comparative theoretical study of single-wall carbon and boron-nitride nanotubes. *Physical Review B*, APS, v. 67, n. 24, p. 245404, 2003.

[90] ARENAL, R. et al. Raman spectroscopy of single-wall boron nitride nanotubes. *Nano letters*, ACS Publications, v. 6, n. 8, p. 1812–1816, 2006.

[91] DRESSELHAUS, M.; EKLUND, P. Phonons in carbon nanotubes. *Advances in physics*, Taylor & Francis, v. 49, n. 6, p. 705–814, 2000.

[92] ZHONG, D. et al. Large-scale well aligned carbon nitride nanotube films: Low temperature growth and electron field emission. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 89, n. 11, p. 5939–5943, 2001.

[93] ZHI, C. et al. Boron nitride nanotubes. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Elsevier, v. 70, n. 3-6, p. 92–111, 2010.

[94] JHI, S.-H.; KWON, Y.-K. Hydrogen adsorption on boron nitride nanotubes: a path to room-temperature hydrogen storage. *Physical Review B*, APS, v. 69, n. 24, p. 245407, 2004.

[95] LEE, C. H. et al. Effective growth of boron nitride nanotubes by thermal chemical vapor deposition. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 19, n. 45, p. 455605, 2008.

[96] LEE, C. H. et al. Patterned growth of boron nitride nanotubes by catalytic chemical vapor deposition. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 22, n. 5, p. 1782–1787, 2010.

[97] NAKHMANSON, S. M. et al. Spontaneous polarization and piezoelectricity in boron nitride nanotubes. *Physical Review B*, APS, v. 67, n. 23, p. 235406, 2003.

[98] AHN, Y. et al. Enhanced piezoelectric properties of electrospun poly (vinylidene fluoride)/multiwalled carbon nanotube composites due to high β-phase formation in poly (vinylidene fluoride). *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 117, n. 22, p. 11791–11799, 2013.

[99] DILLON, A. et al. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 386, n. 6623, p. 377–379, 1997.

[100] CHAMBERS, A. et al. Hydrogen storage in graphite nanofibers. *The journal of physical chemistry B*, ACS Publications, v. 102, n. 22, p. 4253–4256, 1998.

[101] ZHOU, Z. et al. Comparative study of hydrogen adsorption on carbon and bn nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 110, n. 27, p. 13363–13369, 2006.

[102] GOLBERG, D. et al. Boron nitride nanotubes. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 19, n. 18, p. 2413–2432, 2007.

[103] XIAO, Y. et al. Specific heat and quantized thermal conductance of single-walled boron nitride nanotubes. *physical Review B*, APS, v. 69, n. 20, p. 205415, 2004.

[104] SCHRÖDINGER, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical review*, APS, v. 28, n. 6, p. 1049, 1926.

[105] BECKE, A. D. A new mixing of hartree–fock and local density-functional theories. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 98, n. 2, p. 1372–1377, 1993.

[106] CALARCO, T. et al. Spin-based all-optical quantum computation with quantum dots: Understanding and suppressing decoherence. *Physical Review A*, APS, v. 68, n. 1, p. 012310, 2003.

[107] HELLBERG, C. S.; MANOUSAKIS, E. Green's-function monte carlo for lattice fermions: Application to the t- j model. *Physical Review B*, APS, v. 61, n. 17, p. 11787, 2000.

[108] THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. [S.l.], 1927. v. 23, n. 5, p. 542–548.

[109] FERMI, E. A statistical method for the determination of some priorieta dell'atome. *Rend. Accad. Nat. Lincei*, v. 6, n. 602-607, p. 32, 1927.

[110] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.

[111] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.

[112] ZIEGLER, T. Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 91, n. 5, p. 651–667, 1991.

[113] MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do funcional de densidade. *Química Nova*, v. 18, n. 1, p. 44–55, 1995.

[114] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.

[115] BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, APS, v. 38, n. 6, p. 3098, 1988.

[116] 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*, APS, v. 37, n. 2, p. 785, 1988.

[117] BARTH, U. von; HEDIN, L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, v. 5, n. 13, p. 1629, 1972.

[118] GUNNARSSON, O.; LUNDQVIST, B. I. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. *Physical Review B*, APS, v. 13, n. 10, p. 4274, 1976.

[119] VAARA, J. et al. Study of relativistic effects on nuclear shieldings using density-functional theory and spin–orbit pseudopotentials. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 114, n. 1, p. 61–71, 2001.

[120] ARBUZNIKOV, A. V.; VAARA, J.; KAUPP, M. Relativistic spin-orbit effects on hyperfine coupling tensors by density-functional theory. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 120, n. 5, p. 2127–2139, 2004.

[121] OLIVEIRA, L.; GROSS, E.; KOHN, W. Density-functional theory for superconductors. *Physical review letters*, APS, v. 60, n. 23, p. 2430, 1988.

[122] KOHN, W.; GROSS, E.; OLIVEIRA, L. Orbital magnetism in the density functional theory of superconductors. *Journal de physique*, Société française de physique, v. 50, n. 18, p. 2601–2612, 1989.

[123] TEMMERMAN, W. et al. Gap anisotropy in the layered high temperature superconductors. *Physical review letters*, APS, v. 76, n. 2, p. 307, 1996.

[124] KURTH, S. et al. Local density approximation for superconductors. *Physical review letters*, APS, v. 83, n. 13, p. 2628, 1999.

[125] CAPELLE, K.; OLIVEIRA, L. Density-functional theory for spin-density waves and antiferromagnetic systems. *Physical Review B*, APS, v. 61, n. 22, p. 15228, 2000.

[126] CAPELLE, K.; OLIVEIRA, L. Density-functional approach to spin-density waves. *EPL (Europhysics Letters)*, IOP Publishing, v. 49, n. 3, p. 376, 2000.

[127] KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. *A chemist's guide to density functional theory*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2015.

[128] ANISIMOV, V. I. *Strong coulomb correlations in electronic structure calculations*. [S.l.]: CRC Press, 2000.

[129] MARCH, N. H. Electron density theory of atoms and molecules. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 86, n. 12, p. 2262–2267, 1982.

[130] LAIRD, B. B. et al. *Chemical applications of density-functional theory*. [S.l.]: ACS Publications, 1996. v. 629.

[131] DOBSON, J.; DINTE, B.; WANG, J. *Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions; Dobson, JF, Vignale, G., Das, MP, Eds*. [S.l.]: Plenum: New York, NY, USA, 1998.

[132] ESCHRIG, H. *The fundamentals of density functional theory*. [S.l.]: Springer, 2003. v. 2.

[133] EBERHARD, E.; DREIZLER, R. *Density Functional Theory. An Advanced Course*. [S.l.]: Springer Berlin, 2011.

[134] GIUSTINO, F. *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*. [S.l.]: Oxford University Press, 2014.

[135] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, Wiley Online Library, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.

[136] WILLS, J. M. et al. *Full-Potential Electronic Structure Method: energy and force calculations with density functional and dynamical mean field theory*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2010. v. 167.

[137] DREIZLER, R. M.; GROSS, E. K. *Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012.

[138] ENGEL, E.; DREIZLER, R. M. *Theoretical and Mathematical Physics Density Functional Theory An Advanced Course*. [S.l.]: Springer, Series, 2005.

[139] MONTEIRO, J. R. d. M. et al. Estudo ab initio por dft+ u de monocamadas de sn (1-x) seag (x), snse (1-x) ag (x) e znx (x= o, s, se, te). Universidade Federal do Amazonas, 2021.

[140] CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, APS, v. 45, n. 7, p. 566, 1980.

[141] HEDIN, L. New method for calculating the one-particle green's function with application to the electron-gas problem. *Physical Review*, APS, v. 139, n. 3A, p. A796, 1965.

[142] PERDEW, J.; MCMULLEN, E.; ZUNGER, A. Density-functional theory of the correlation energy in atoms and ions: a simple analytic model and a challenge. *Physical Review A*, APS, v. 23, n. 6, p. 2785, 1981.

[143] PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, APS, v. 33, n. 12, p. 8822, 1986.

[144] KIMBALL, J. Short-range correlations and electron-gas response functions. *Physical Review A*, APS, v. 7, n. 5, p. 1648, 1973.

[145] GUNNARSSON, O.; JONSON, M.; LUNDQVIST, B. Descriptions of exchange and correlation effects in inhomogeneous electron systems. *Physical Review B*, APS, v. 20, n. 8, p. 3136, 1979.

[146] PERDEW, J. P. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical review B*, APS, v. 46, n. 11, p. 6671, 1992.

[147] SOFTWARES DFT. https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_quantum_chemistry_and_solid-state_physics_software. Acessado em: 15-06-2020.

[148] GIANNOZZI, P. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, IOP Publishing, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009.

[149] GIANNOZZI, P. et al. Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 29, n. 46, p. 465901, 2017.

[150] DATTA, S. *Electronic transport in mesoscopic systems*. [S.l.]: Cambridge university press, 1997.

[151] LANDAUER, R. Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices. *Philosophical magazine*, Taylor & Francis, v. 21, n. 172, p. 863–867, 1970.

[152] NARDELLI, M. B. Electronic transport in extended systems: Application to carbon nanotubes. *Physical Review B*, APS, v. 60, n. 11, p. 7828, 1999.

[153] BENASSI, A. et al. Pwscf's epsilon. x user's manual.

[154] MANN, M. et al. Controlling the growth of carbon nanotubes for electronic devices. *Microelectronic Engineering*, Elsevier, v. 87, n. 5-8, p. 1491–1493, 2010.

[155] ENDO, M.; STRANO, M. S.; AJAYAN, P. M. Potential applications of carbon nanotubes. *Carbon nanotubes*, Springer, p. 13–62, 2007.

[156] TERRONES, M. Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications. *International materials reviews*, Taylor & Francis, v. 49, n. 6, p. 325–377, 2004.

[157] FLORES, C. U. New phenomena in high-quality suspended nanotube devices. Universitat Politècnica de Catalunya, 2021.

[158] RAFIEI, N. et al. Development of a theoretical model that predicts optothermal energy conversion of gold metallic nanoparticles. *ACS omega*, ACS Publications, v. 5, n. 3, p. 1377–1383, 2020.

[159] BEKYAROVA, E. et al. Applications of carbon nanotubes in biotechnology and biomedicine. *Journal of biomedical nanotechnology*, American Scientific Publishers, v. 1, n. 1, p. 3–17, 2005.

[160] YANG, W. et al. Carbon nanotubes for biological and biomedical applications. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 18, n. 41, p. 412001, 2007.

[161] KAUSAR, A.; RAFIQUE, I.; MUHAMMAD, B. Aerospace application of polymer nanocomposite with carbon nanotube, graphite, graphene oxide, and nanoclay. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Taylor & Francis, v. 56, n. 13, p. 1438–1456, 2017.

[162] SRINIVASAN, V.; KUNJIAPPAN, S.; PALANISAMY, P. A brief review of carbon nanotube reinforced metal matrix composites for aerospace and defense applications. *International Nano Letters*, Springer, p. 1–25, 2021.

[163] MARTINS, T. et al. Electronic and transport properties of boron-doped graphene nanoribbons. *Physical review letters*, APS, v. 98, n. 19, p. 196803, 2007.

[164] LHERBIER, A. et al. Charge transport in chemically doped 2d graphene. *Physical review letters*, APS, v. 101, n. 3, p. 036808, 2008.

[165] WANG, X. et al. N-doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 324, n. 5928, p. 768–771, 2009.

[166] CHAUDHURI, P. et al. Electronic structure and quantum transport properties of boron and nitrogen substituted graphene monolayers. *Current Applied Physics*, Elsevier, v. 17, n. 7, p. 957–961, 2017.

[167] GOLBERG, D. et al. Boron nitride nanotubes and nanosheets. *ACS nano*, ACS Publications, v. 4, n. 6, p. 2979–2993, 2010.

[168] AKHAVAN, M.; JALILI, S.; SCHOFIELD, J. Effect of diameter and chirality on the structure and electronic properties of bc2n nanotubes. *Chemical Physics*, Elsevier, v. 455, p. 88–93, 2015.

[169] KIM, Y.-H.; CHANG, K.-J.; LOUIE, S. Electronic structure of radially deformed bn and bc 3 nanotubes. *Physical Review B*, APS, v. 63, n. 20, p. 205408, 2001.

[170] CHAI, G. et al. First-principles study of cn carbon nitride nanotubes. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 21, n. 19, p. 195702, 2010.

[171] GRACIA, J.; KROLL, P. First principles study of c 3 n 4 carbon nitride nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 19, p. 3020–3026, 2009.

[172] CHAUDHURI, P. et al. First-principles study of nanotubes of carbon, boron and nitrogen. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 490, p. 242–250, 2019.

[173] CABRIA, I.; MINTMIRE, J.; WHITE, C. Stability of narrow zigzag carbon nanotubes. *International journal of quantum chemistry*, Wiley Online Library, v. 91, n. 1, p. 51–56, 2003.

[174] PAYNE, M. C. et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, APS, v. 64, n. 4, p. 1045, 1992.

[175] KOKALJ, A. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 28, n. 2, p. 155–168, 2003.

[176] FERRETTI, A. et al. Want code. *Disponıvel em:< http://www. wanniertransport. org*, 2010.

[177] MIYAMOTO, Y. et al. Electronic properties of tubule forms of hexagonal bc 3. *Physical Review B*, APS, v. 50, n. 24, p. 18360, 1994.

[178] GAJDA, K.; ZARYCHTA, B.; EJSMONT, K. Strukturalne i elektronowe aspekty wiązania azot–azot. *Chemik*, v. 68, n. 4, 2014.

[179] BROWN, T. E. *Chemistry: The Central Science: Pearson New International Edition*. [S.l.]: Pearson Education Limited, 2014.

[180] OKU, T.; KUNO, M.; NARITA, I. Hydrogen storage in boron nitride nanomaterials studied by tg/dta and cluster calculation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 65, n. 2-3, p. 549–552, 2004.

[181] BARAJAS-BARRAZA, R.; GUIRADO-LOPEZ, R. Clustering of h 2 molecules encapsulated in fullerene structures. *Physical Review B*, APS, v. 66, n. 15, p. 155426, 2002.

[182] WU, X. et al. Hydrogen adsorption on zigzag (8, 0) boron nitride nanotubes. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 121, n. 17, p. 8481–8485, 2004.

[183] ZHANG, J. et al. Adsorption of molecular oxygen on the walls of pristine and carbon-doped (5, 5) boron nitride nanotubes: Spin-polarized density functional study. *Physical Review B*, APS, v. 75, n. 24, p. 245301, 2007.

[184] BAIERLE, R.; SCHMIDT, T.; FAZZIO, A. Adsorption of co and no molecules on carbon doped boron nitride nanotubes. *Solid state communications*, Elsevier, v. 142, n. 1-2, p. 49–53, 2007.

[185] LU, N. et al. Investigation of adsorbed small-molecule on boron nitride nanotube (bnnt) based on first-principles calculations. In: IEEE. *2018 International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD)*. [S.l.], 2018. p. 284–287.

[186] CHUAI, X. et al. Optimization of electrical properties of mos2 field-effect transistors by dipole layer coulombic interaction with trap states. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, Wiley Online Library, v. 13, n. 7, p. 1900007, 2019.

[187] AHMADZADEH, S.; YOOSEFIAN, M.; REZAYI, M. Comprehensive experimental and theoretical investigations on chromium (iii) trace detection in biological and environmental samples using polymeric membrane sensor. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, Taylor & Francis, p. 1–16, 2019.

[188] BADAKHSHAN, S. et al. Potentiometric sensor for iron (iii) quantitative determination: experimental and computational approaches. *BMC chemistry*, BioMed Central, v. 13, n. 1, p. 1–12, 2019.

[189] KASSIM, A. et al. A novel ion–selective polymeric membrane sensor for determining thallium (i) with high selectivity. In: IOP PUBLISHING. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. [S.l.], 2011. v. 17, n. 1, p. 012010.

[190] AVAZPOUR, S. et al. Economical approach for determination of kojic acid by nanostructured ionic liquid-based carbon paste sensor. *BioNanoScience*, Springer, v. 10, n. 2, p. 502–511, 2020.

[191] REZAYI, M. et al. Thermodynamic studies of complex formation between co (salen) ionophore with chromate (ii) ions in an-h2o binary solutions by the conductometric method. *Int. J. Electrochem. Sci*, Citeseer, v. 6, p. 6350–6359, 2011.

[192] AHMADZADEH, S.; KASSIM, A.; ABDOLLAHI, Y. A conductometric study of complexation reaction b etween m esooctamethylcalix [4] pyrrole with titanium cation in. *Int. J. Electrochem. Sci*, v. 6, p. 4749–4759, 2011.

[193] REZAYI, M. et al. Conductometric determination of formation constants of tris (2-pyridyl) methylamine and titanium (iii) in water-acetonitryl mixture. *Int J Electrochem Sci*, v. 6, p. 4378–4387, 2011.

[194] AHMADZADEH, S. et al. Highly selective detection of titanium (iii) in industrial waste water samples using meso-octamethylcalix [4] pyrrole-doped pvc membrane ion-selective electrode. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 178, p. 580–589, 2015.

[195] ROUNAGHI, G. et al. A thermodynamic study of interaction of na+ cation with benzo-15-crown-5 in binary mixed non-aqueous solvents. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, Springer, v. 63, n. 3, p. 365–372, 2009.

[196] MARLID, B.; LARSSON, K.; CARLSSON, J. Hydrogen and fluorine adsorption on the h-bn (001) plane. *Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society (ACS), v. 103, n. 36, p. 7637–7642, 1999.

[197] MÅRLID, B.; LARSSON, K.; CARLSSON, J.-O. Theoretical investigation of hydrogen-and halogen-terminated c-bn (111) clusters. *Physical Review B*, APS, v. 60, n. 23, p. 16065, 1999.

[198] MIGAL, Y. F. et al. Interaction of atoms with grain surfaces in steel: periodic dependence of binding energy on atomic number and influence on wear resistance. Scientific Research Publishing, 2012.

[199] ROCHA, C. G. d. et al. Finite-size correction scheme for supercell calculations in dirac-point two-dimensional materials. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 8, n. 1, p. 1–7, 2018.

[200] ZHOU, W. et al. Charge transfer and fermi level shift in p-doped single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, APS, v. 71, n. 20, p. 205423, 2005.

[201] BAIERLE, R. J. et al. Hydrogen adsorption on carbon-doped boron nitride nanotube. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 110, n. 42, p. 21184–21188, 2006.

[202] NING, X.; WANG, Z.; ZHANG, Z. Fermi level shifting, charge transfer and induced magnetic coupling at la 0.7 ca 0.3 mno 3/lanio 3 interface. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 1, p. 1–8, 2015.

[203] KAYANG, K. et al. Single-walled boron nitride nanotubes interaction with nickel, titanium, palladium, and gold metal atoms-a first-principles study. *Results in Materials*, Elsevier, v. 2, p. 100029, 2019.

[204] SOARES, G. P.; GUERINI, S. Structural and electronic properties of impurities on boron nitride nanotube. *Journal of Modern Physics*, Scientific Research Publishing, v. 2011, 2011.

[205] ALMADORI, Y. et al. Fermi level shift in carbon nanotubes by dye confinement. *Carbon*, Elsevier, v. 149, p. 772–780, 2019.

[206] CAUDAL, N. et al. Kohn anomalies and nonadiabaticity in doped carbon nanotubes. *Physical Review B*, APS, v. 75, n. 11, p. 115423, 2007.

[207] GARCÍA-TORAL, D. et al. Encapsulation of pollutant gaseous molecules by adsorption on boron nitride nanotubes: A quantum chemistry study. *ACS omega*, ACS Publications, 2021.

[208] FENG, X. Density functional theory study on the encapsulation of a polymeric nitrogen n8 chain inside boron nitride nanotube. 2016.

[209] DEHAGHANI, M. Z. et al. Insight into the self-insertion of a protein inside the boron nitride nanotube. *ACS omega*, ACS Publications, v. 5, n. 49, p. 32051–32058, 2020.

[210] ZHANG, Y.-q. et al. Boosting sensitivity of boron nitride nanotube (bnnt) to nitrogen dioxide by fe encapsulation. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, Elsevier, v. 51, p. 1–6, 2014.

[211] KILINA, S. V.; HABENICHT, B. F. *excitonic and vibrational dynamics in nanotechnology: Quantum Dots vs. Nanotubes*. [S.l.]: Jenny Stanford Publishing, 2019.

Apêndice A

Resultados Complementares dos Capítulos 5 e 6

A.1 Parâmetros de convergência

Foram realizado os testes de convergência de alguns parâmetros do arquivo de entrada das estruturas geradas da adsorção {encapsulamento} de átomos/moléculas no BNNT(5,0)[(5,5)] {BNNT(9,0)[(5,5)]}, versões *zig-zag*[(*armchair*)], como mostra a fig. A.1. Semelhante a estes, foram realizados verificações de outros parâmetro do arquivo de entrada que estão nas tabelas (A.1 - A.4).

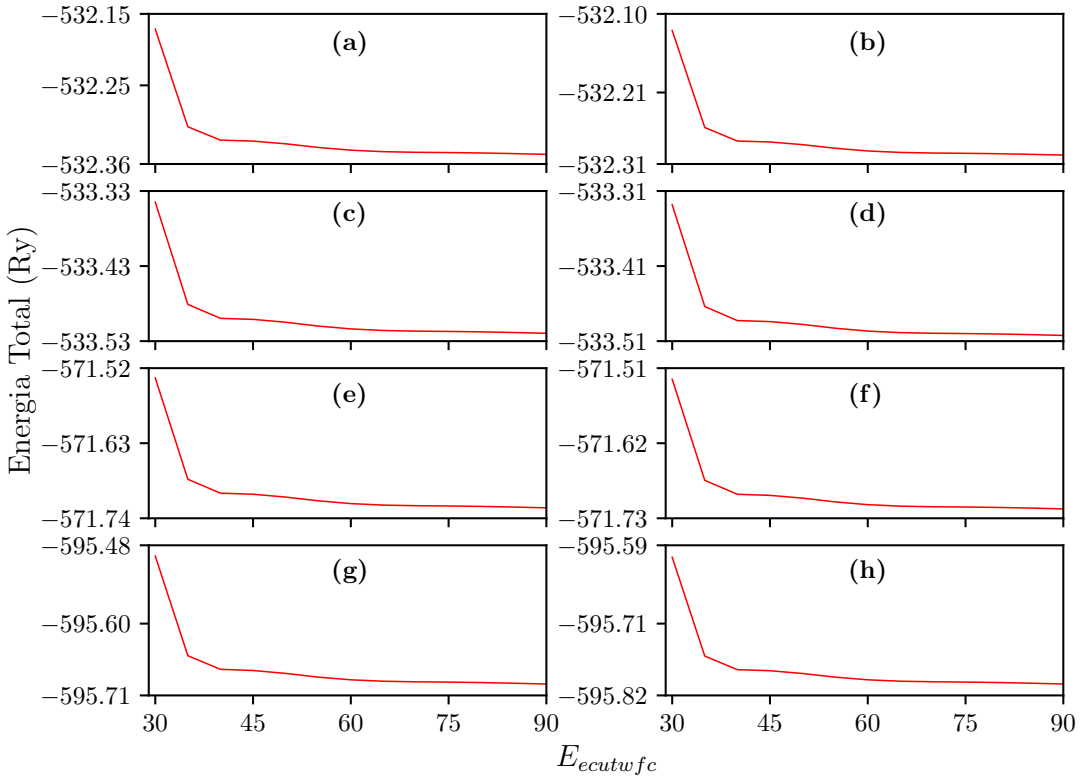

Figura A.1 - Teste do parâmetro de corte da energia cinética (ecutwfc) de X-BNNT(5,0) para vários X: (a) $H-N$, (b) H_2-N, (c) N_2-N, (d) O_2-N, (e) $H-B$, (f) H_2-B, (g) N_2-B e (h) O_2-B. Orbital s em azul, p em vermelho e em preto o total (soma do orbital s e p).

Tabela A.1 - Parâmetros otimizados do arquivo de entrada do X-BNNT(5,0) formado da adsorção do H, H_2, N_2, O_2, CO, NO, CO_2 e NO_2 no BNNT(5,0): Índice de rede de Bravais (ibrav), parâmetro de rede (A) em Angstrom Å. Corte da energia cinética (ecutwfc) em (Ry) para as funções de onda. Corte da energia cinética ecutrho em (Ry) para a densidade de carga e potencial para pseudopotencial de conservação de norma. E k_x, k_x e k_x em (automático).

Sitio	Sistema			k_pontos (automático)		
	ibrav	A (Å)	ecutwfc (Ry)	ecutwfc (Ry)	k_x	k_y	k_z
$H-N$	0	15, 45	70	700	1	1	36
$H-B$	0	15,45	70	700	1	1	36
H_2-N	0	15, 45	70	700	1	1	36
H_2-B	0	15, 45	70	700	1	1	36
N_2-N	0	15, 45	70	700	1	1	36
N_2-B	0	15, 45	70	700	1	1	36
O_2-N	0	15, 45	70	700	1	1	36
O_2-B	0	15, 45	70	700	1	1	36
$CO-N$	0	15, 45	70	700	1	1	36
$CO-B$	0	15, 45	70	700	1	1	36
$NO-N$	0	15, 45	70	700	1	1	36
$NO-B$	0	15, 45	70	700	1	1	36
CO_2-N	0	15, 45	70	700	1	1	36
CO_2-B	0	15, 45	70	700	1	1	36
NO_2-N	0	15, 45	70	700	1	1	36
NO_2-B	0	15, 45	70	700	1	1	36

A fig. A.1 mostra o teste de convergência de corte da energia cinética das funções de onda (ecutwfc) dos complexos gerados da adsorção do H, H_2, N_2 e O_2 no BNNT(5,0). Na primeira (segunda) coluna o teste de convergência ecutwfc dos adsorbato H, H_2, N_2 e O_2 adsorvido no sitio N (sitio B) do BNNT(5,0). Em nossa analise adotamos um $ecutwfc = 70$ (Ry) para todos os compósitos gerados X-BNNT(5,0)[(5,5)] da adsorção relatado no capítulo 5, e dos complexos X-BNNT(9,0)[(5,5)] formados do encapsulamento descrito no capítulo 6.

As tabelas (A.1 - A.4) contém os parâmetros otimizados, que foram verificados com teste de convergência (com exceção do índice de rede de bravais-ibrav), o mesmo consiste em inspecionar a variação da energia total das estruturas (sistemas) variando algum parâmetro do arquivo de entrada, como por exemplo a fig. A.1, que mostra a variação da energia total pela ecutwfc.

O proposito desse teste de convergência é definir valores para os quais a energia total do sistema não se altera, ou ocorra pequenas oscilações, e assim estabelecer o melhor valor de corte para reduzir o tempo computacional e determinar, através de cálculos, as propriedades do sistema com um certo grau de precisão.

Tabela A.2 - Parâmetros otimizados do arquivo de entrada do X-BNNT(5,5) formado da adsorção do H, H_2, N_2, O_2, CO, NO, CO_2 e NO_2 no BNNT(5,5): Índice de rede de Bravais (ibrav), parâmetro de rede (A) em Angstrom Å. Corte da energia cinética (ecutwfc) em (Ry) para as funções de onda. Corte da energia cinética ecutrho em (Ry) para a densidade de carga e potencial para pseudopotencial de conservação de norma. E k_x, k_x e k_x em (automático).

Sitio	Sistema				k_pontos (automático)		
	ibrav	A (Å)	ecutwfc (Ry)	ecutwfc (Ry)	k_x	k_y	k_z
$H-N$	0	18, 45	70	700	1	1	36
$H-B$	0	18, 45	70	700	1	1	36
H_2-N	0	18, 45	70	700	1	1	36
H_2-B	0	18, 45	70	700	1	1	36
N_2-N	0	18, 45	70	700	1	1	36
N_2-B	0	18, 45	70	700	1	1	36
O_2-N	0	18, 45	70	700	1	1	36
O_2-B	0	18, 45	70	700	1	1	36
$CO-N$	0	18, 45	70	700	1	1	36
$CO-B$	0	18, 45	70	700	1	1	36
$NO-N$	0	18, 45	70	700	1	1	36
$NO-B$	0	18, 45	70	700	1	1	36
CO_2-N	0	18, 45	70	700	1	1	36
CO_2-B	0	18, 45	70	700	1	1	36
NO_2-N	0	18, 45	70	700	1	1	36
NO_2-B	0	18, 45	70	700	1	1	36

Tabela A.3 - Parâmetros otimizados do arquivo de entrada do X-BNNT(9,0) formado do encapsulamento de H, H_2, N_2, O_2, CO, NO, CO_2 e NO_2 por BNNT(9,0): Índice de rede de Bravais (ibrav), parâmetro de rede (A) em Angstrom Å. Corte da energia cinética (ecutwfc) em (Ry) para as funções de onda. Corte da energia cinética ecutrho em (Ry) para a densidade de carga e potencial para pseudopotencial de conservação de norma. E k_x, k_x e k_x em (automático).

X	Sistema				k_pontos (automático)		
	ibrav	A (Å)	ecutwfc (Ry)	ecutwfc (Ry)	k_x	k_y	k_z
H	0	18, 44	70	700	1	1	36
H_2	0	18, 40	70	700	1	1	36
N_2	0	18, 44	70	700	1	1	36
O_2	0	18, 44	70	700	1	1	36
CO	0	18, 44	70	700	1	1	36
NO	0	18, 44	70	700	1	1	36
CO_2	0	18, 44	70	700	1	1	36
NO_2	0	18, 44	70	700	1	1	36

Tabela A.4 - Parâmetros otimizados do arquivo de entrada do X-BNNT(5,5) formado do encapsulamento de H, H_2, N_2, O_2, CO, NO, CO_2 e NO_2 por BNNT(5,5): Índice de rede de Bravais (ibrav), parâmetro de rede (A) em Angstrom Å. Corte da energia cinética (ecutwfc) em (Ry) para as funções de onda. Corte da energia cinética ecutrho em (Ry) para a densidade de carga e potencial para pseudopotencial de conservação de norma. E k_x, k_x e k_x em (automático).

X	Sistema				k_pontos (automático)		
	ibrav	A (Å)	ecutwfc (Ry)	ecutwfc (Ry)	k_x	k_y	k_z
H	0	18, 45	70	700	1	1	36
H_2	0	18, 45	70	700	1	1	36
N_2	0	18, 45	70	700	1	1	36
O_2	0	18, 45	70	700	1	1	36
CO	0	18, 45	70	700	1	1	36
NO	0	18, 45	70	700	1	1	36
CO_2	0	18, 45	70	700	1	1	36
NO_2	0	18, 45	70	700	1	1	36

As tabelas (A.1) e (A.2) contém os parâmetros otimizados dos compostos formados X-BNNT(5,0)[(5,5)] da adsorção de átomo/moléculas em BNNT(5,0)[(5,5)], e nas tabelas (A.3) e (A.4) consta os parâmetros refinados dos complexos X-BNNT(9,0)[(5,5)] gerados do encapsulamento de átomos/moléculas por BNNT(9,0)[(5,5)], com esses parâmetros foram realizados os cálculos das novas posições atômicas, das estruturas de bandas, das densidade de estados e densidade de carga, como descrito nos capítulos 5 e 6.

A.2 Pdos por átomo

As figs. A.2 - A.6 apresentam as densidades de estados projetadas por átomos (Pdos) dos sistemas adsorvidos e encapsulados, X-BNNT(5,0)[(5,5)] e X-BNNT(9,0)[(5,5)] respectivamente. A Pdos total (em preto) é a contribuição de todos os átomos, enquanto a Pdos de todos os átomos B e N estão em cor de vinho e azul, nessa devida ordem. Nas figs. A.2 e A.3 mostram as Pdos por átomos dos sistemas adsorvidos X-BNNT(5,0), a primeira (segunda) o átomo/moléculas adsorvidas no sitio N (B). Observa-se que, próximo ao nível de Fermi (zero do oixos das abcissas), a Pdos dos átomos N (em azul) são mais expressivos que os demais constituintes do X-BNNT(5,0), evidenciando que N é o que mais contribuí na transição de semicondutor para metálico dos sistemas X-BNNT(5,0)[(5,5)]. A Pdos do átomo de O (em laranja), dentre todos os átomos dos adsorbatos, é o que mais contribui na mudança próximo ao nível de Fermi. Essa mesma característica da Pdos são vistas nas figs. A.4 e A.5. Vale ressaltar que na fig. A.3 (b) a Pdos de C (em verde) é intenso na região da banda de condução.

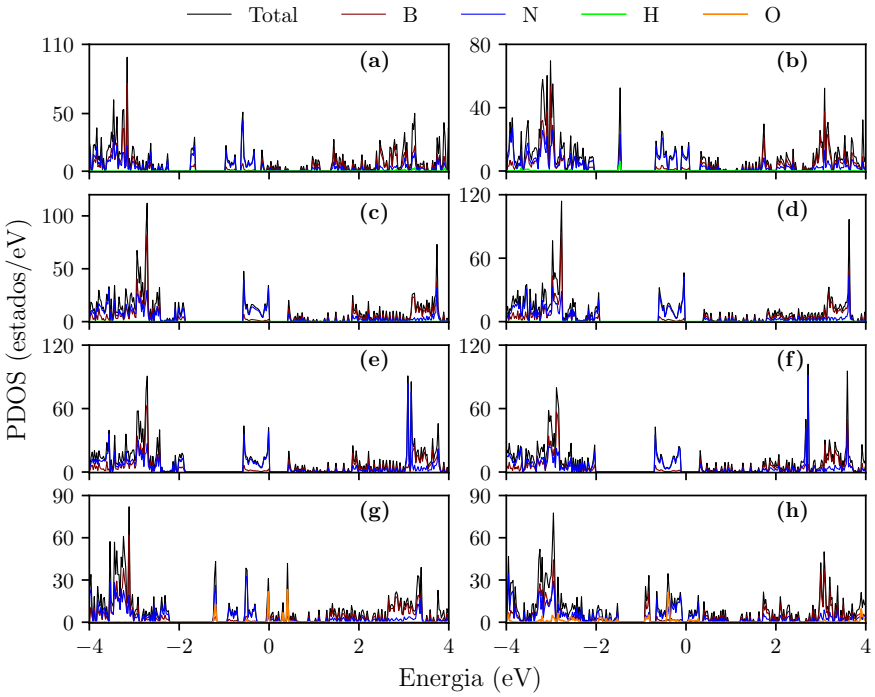

Figura A.2 - Densidade de estados projetada por átomo (estados/eV) da célula unitária de X-BNNT (5,0) para vários X: (a) $H-N$, (b) $H-B$, (c) H_2-N, (d)H_2-B, (e) N_2-N, (f) N_2-B, (g) O_2-N e (h) O_2-B. Os átomos de boro (B cor de vinho), nitrogênio (N em azul), hidrogênio (H em verde) e oxigênio (O em laranja), em preto é o Pdos total (a soma da densidade de estado projetada de todos os átomos).

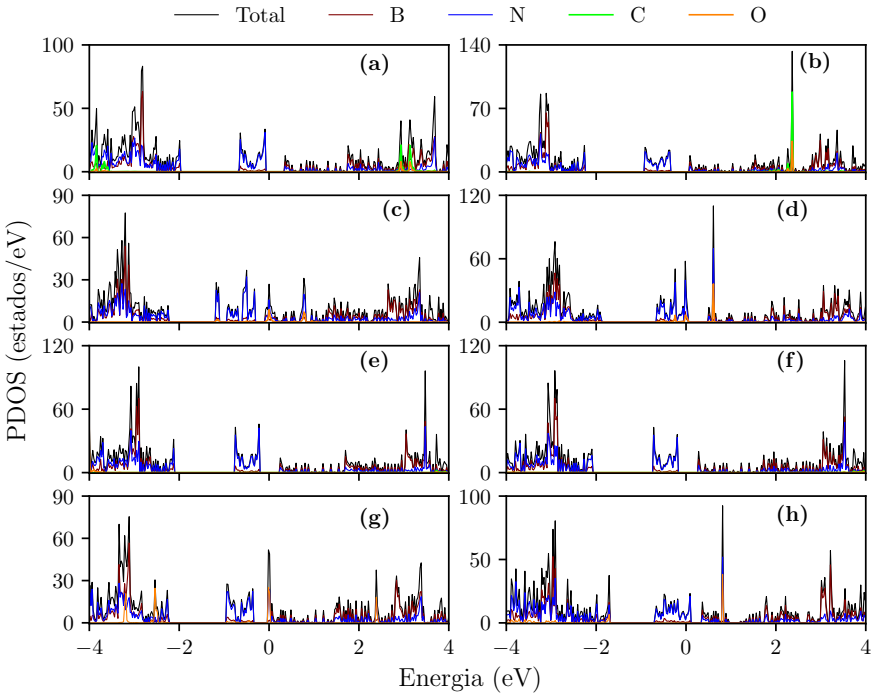

Figura A.3 - Densidade de estados projetada por átomo (estados/eV) da célula unitária de X-BNNT (5,0) para vários X: (a) $CO-N$, (b) $CO-B$, (c) $NO-N$, (d) $NO-B$, (e) CO_2-N, (f) CO_2-B, (g) NO_2-N e (h) NO_2-B. Os átomos de boro (B cor de vinho), nitrogênio (N em azul), carbono (C em verde) e oxigênio (O em laranja), em preto é o Pdos total (a soma da densidade de estado projetada de todos os átomos).

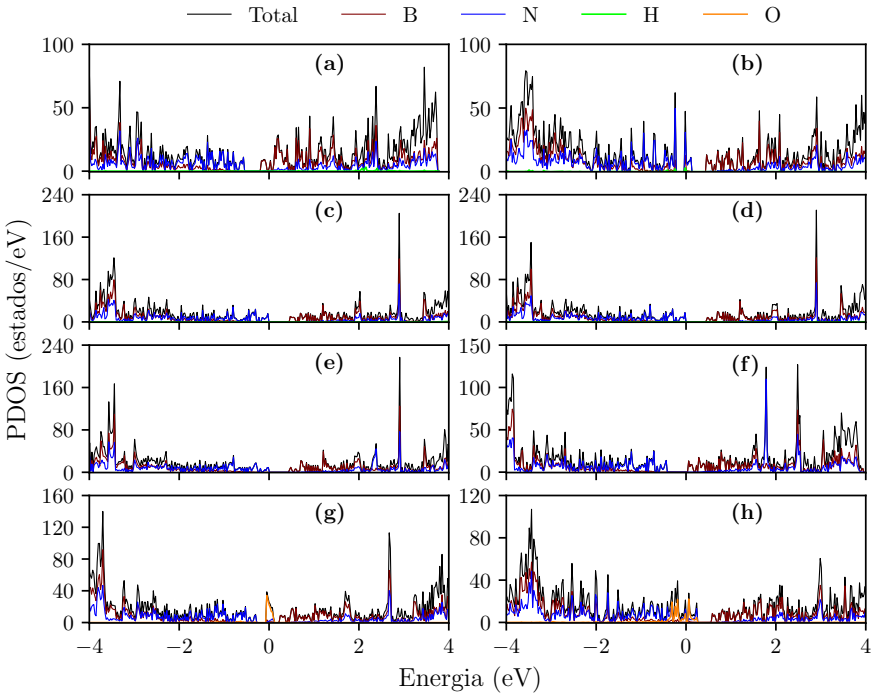

Figura A.4 - Densidade de estados projetada por átomo (estados/eV) da célula unitária de X-BNNT (5,5) para vários X: (a) $H-N$, (b) H_2-N, (c) N_2-N, (d) O_2-N, (e) $H-B$, (f) H_2-B, (g) N_2-B e (h) O_2-B. Os átomos de boro (B cor de vinho), nitrogênio (N em azul), hidrogênio (H em verde) e oxigênio (O em laranja), em preto é o Pdos total (a soma da densidade de estado projetada de todos os átomos).

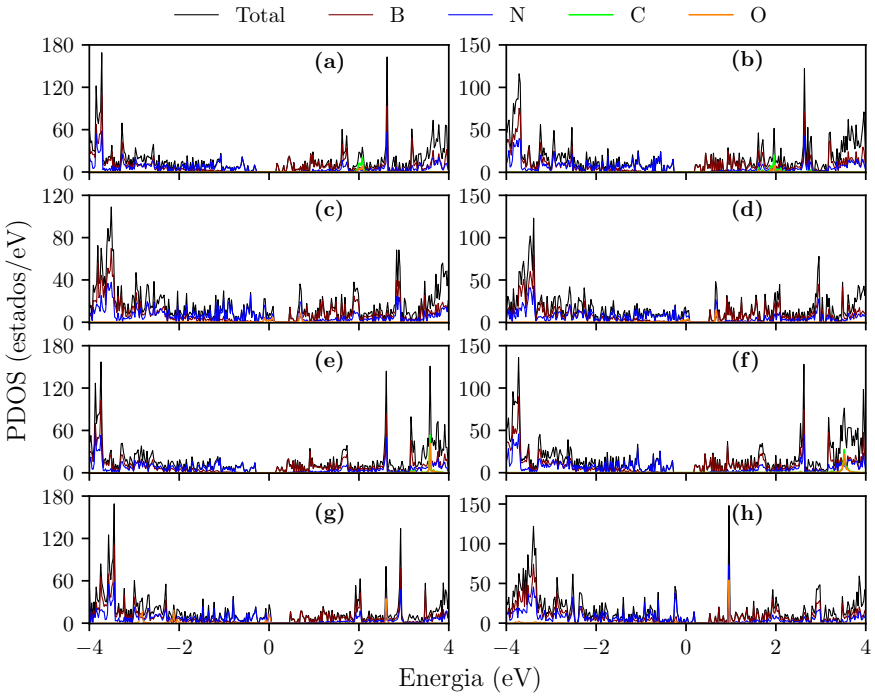

Figura A.5 - Densidade de estados projetada por átomo (estados/eV) da célula unitária de X-BNNT (5,5) para vários X: (a) $CO-N$, (b) $CO-B$, (c) $NO-N$, (d) $NO-B$, (e) CO_2-N, (f) CO_2-B, (g) NO_2-N e (h) NO_2-B. Os átomos de boro (B cor de vinho), nitrogênio (N em azul), carbono (C em verde) e oxigênio (O em laranja), em preto é o Pdos total (a soma da densidade de estado projetada de todos os átomos).

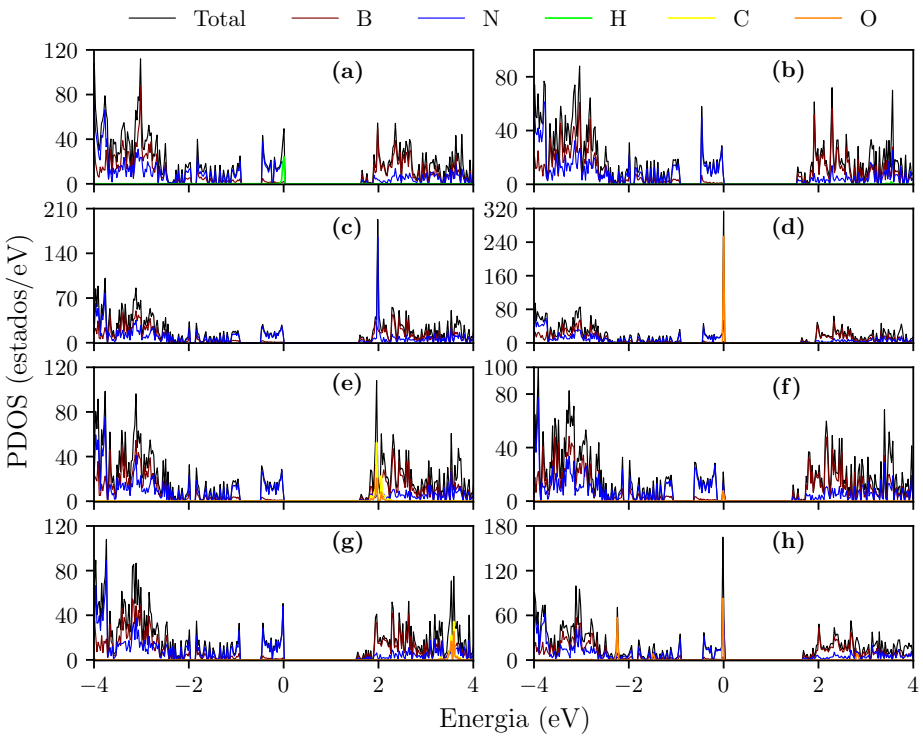

Figura A.6 - Densidade total de estados (estados/eV) dos complexos X-BNNT (9,0), com BNNT *zig-zag* (9,0) encapsulando X (átomo/moleculas): (a) H, (b) H_2, (c) N_2, (d) O_2, (e) CO, (f) NO, (g) CO_2 e (f) NO_2. .Densidade de estados Por Orbital BNNT (9,0)

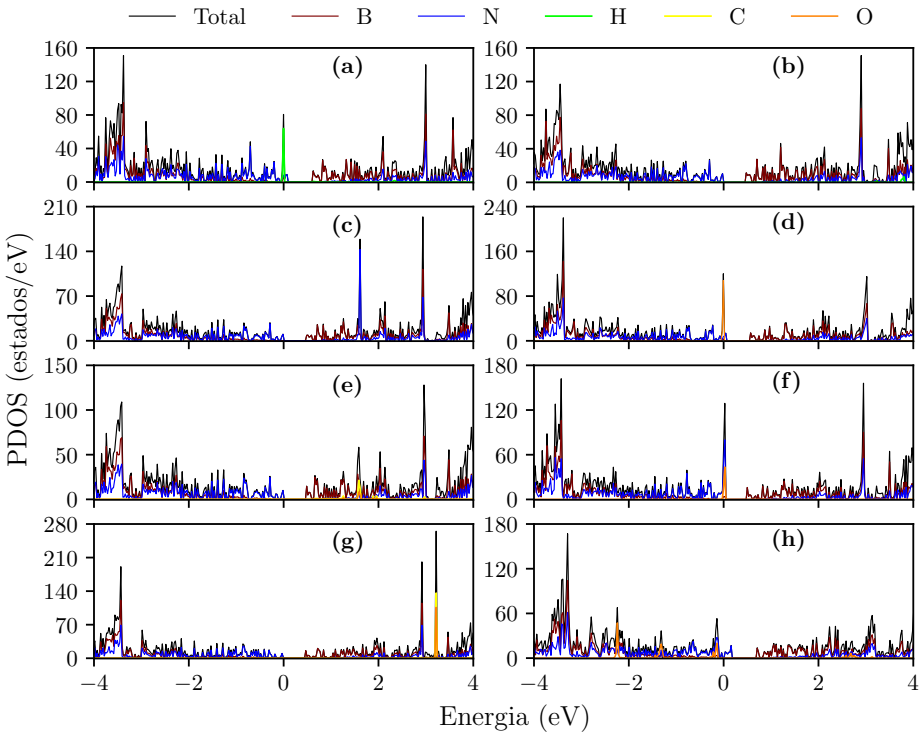

Figura A.7 - Densidade total de estados (estados/eV) dos complexos X-BNNT (5,5), com BNNT *arm-chair* (5,5) encapsulando X (átomo/moleculas): (a) H, (b) H_2, (c) N_2, (d) O_2, (e) CO, (f) NO, (g) CO_2 e (f) NO_2. .Densidade de estados Por Orbital BNNT (5,5)

As Pdos dos complexos encapsulado X-BNNT(9,0)[(5,5)] são exibidas nas figs. A.6 e A.7, em ambas figuras (a) o átomo de H (em verde) modificam as Pdos na vizinhança do nível de Fermi. Na fig. A.6 (d) e (h) mostra a Pdos do O_2 e NO_2 encapsulado em BNNT(9,0), onde Pdos do átomo de O (em laranja) é bastante expressivo na banda de valência, de forma semelhante, essa mesmas características são visíveis nas fig. A.7 (d) e (f). Enquanto na fig. A.7 (f) e (h) o N é o que mais participa no processo de transição de semicondutor para metálico do BNNT(5,5).

A.3 Condutância Quântica

Calculamos as propriedade de condução por meio do pacote Want que é um complemento do Quanto Espresso [148, 149]. Os resultados desses cálculos são mostrados nas figs. A.8 - A.15 referente a condutância quântica.

As figs. A.8 - A.12 mostram a condutância dos BNNT (5,0) e (5,5), e dos complexos X-BNNTs adsorvidos. Na fig. A.8 (a) e (b) são exibidos a condutância dos BNNT *zig-zag* (5,0) e *armchair* (5,5) puros, respectivamente. Observamos na fig. A.8 (a) e (b) que a energia entorno do nível de Fermi é nula, comprovando o *gap* entre as bandas de valência e condução. Esses resultados estão de acordo com a densidade de estado e estrutura de bandas da seção 5.2 dos BNNT (5,0)[(5,5)].

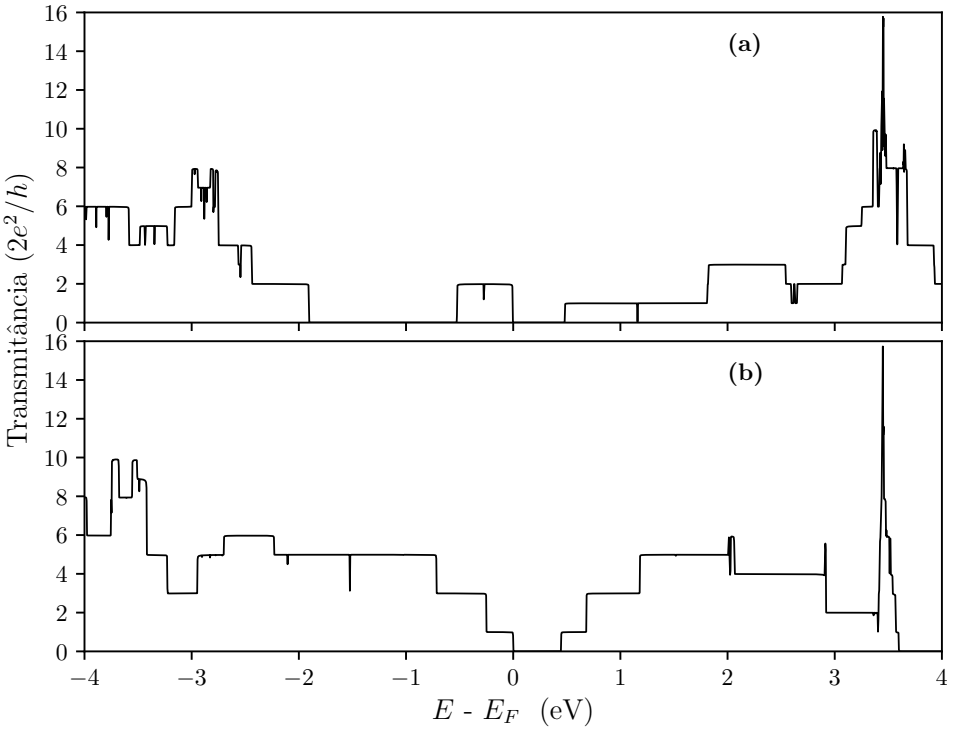

Figura A.8 - Transmitância do BNNT puros (a) (5,0) (b) (5,5) . O nível de Fermi é tomado como zero da variação da energia.

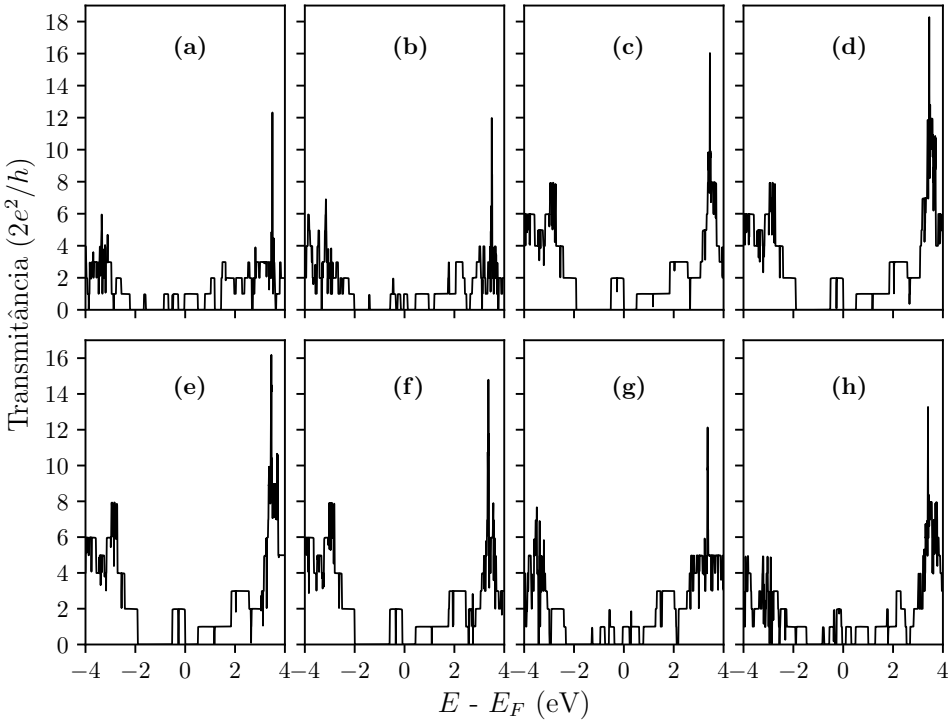

Figura A.9 - Transmitância do X-BNNT (5,0) para vários X: (a) $H - N$, (b) $H - B$, (c) $H_2 - N$, (d) $H_2 - B$, (e) $N_2 - N$, (f) $N_2 - B$ (g) $O_2 - N$ e (d) $O_2 - B$. O nível de Fermi é tomado como zero da variação da energia.

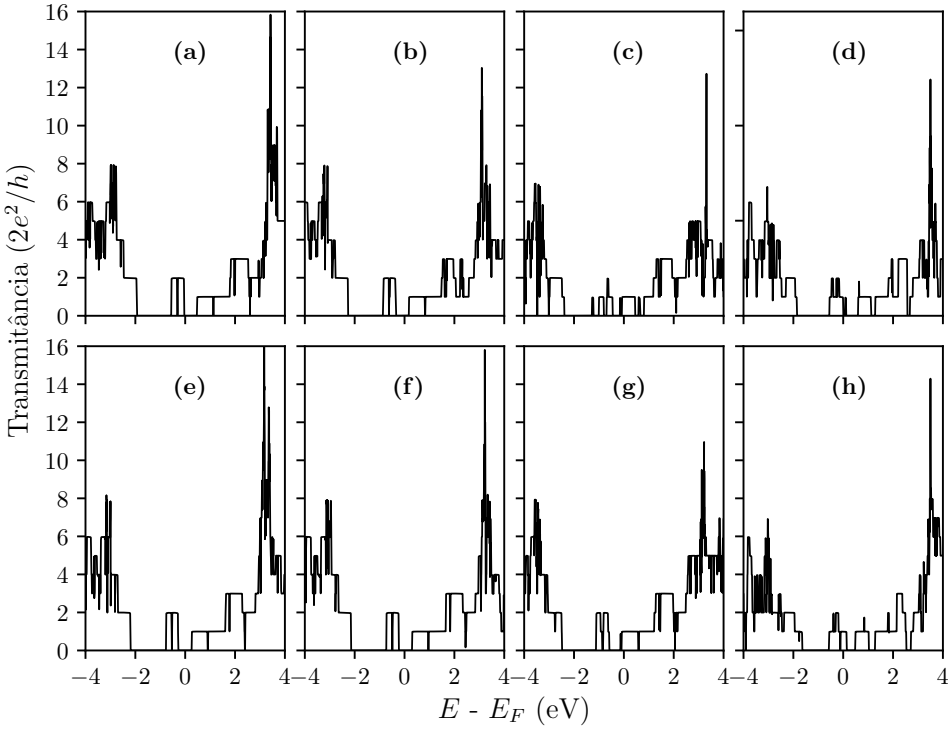

Figura A.10 - Transmitância do X-BNNT (5,0) para vários X: (a) $CO - N$, (b) $CO - B$, (c) $NO - N$, (d) $NO - B$, (e) $CO_2 - N$, (f) $CO_2 - B$, (g) $NO_2 - N$ e (d) $NO_2 - B$. O nível de Fermi é tomado como zero da variação da energia.

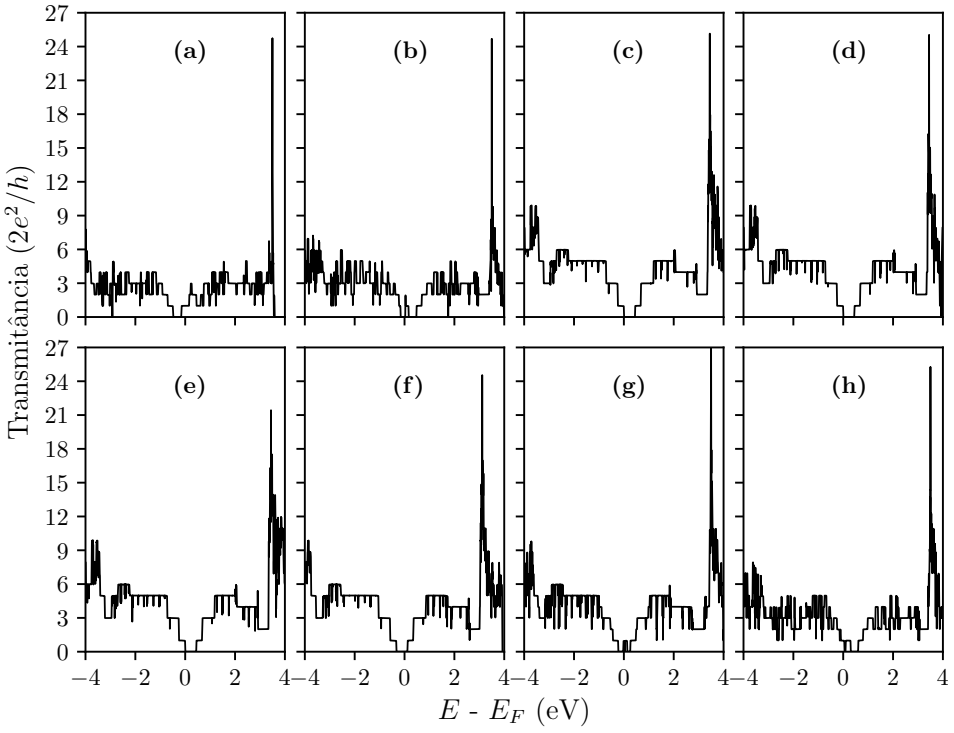

Figura A.11 - Transmitância do X-BNNT (5,5) para vários X: (a) $H - N$, (b) $H - B$, (c) $H_2 - N$, (d) $H_2 - B$, (e) $N_2 - N$, (f) $N_2 - B$ (g) $O_2 - N$ e (d) $O_2 - B$. O nível de Fermi é tomado como zero da variação da energia.

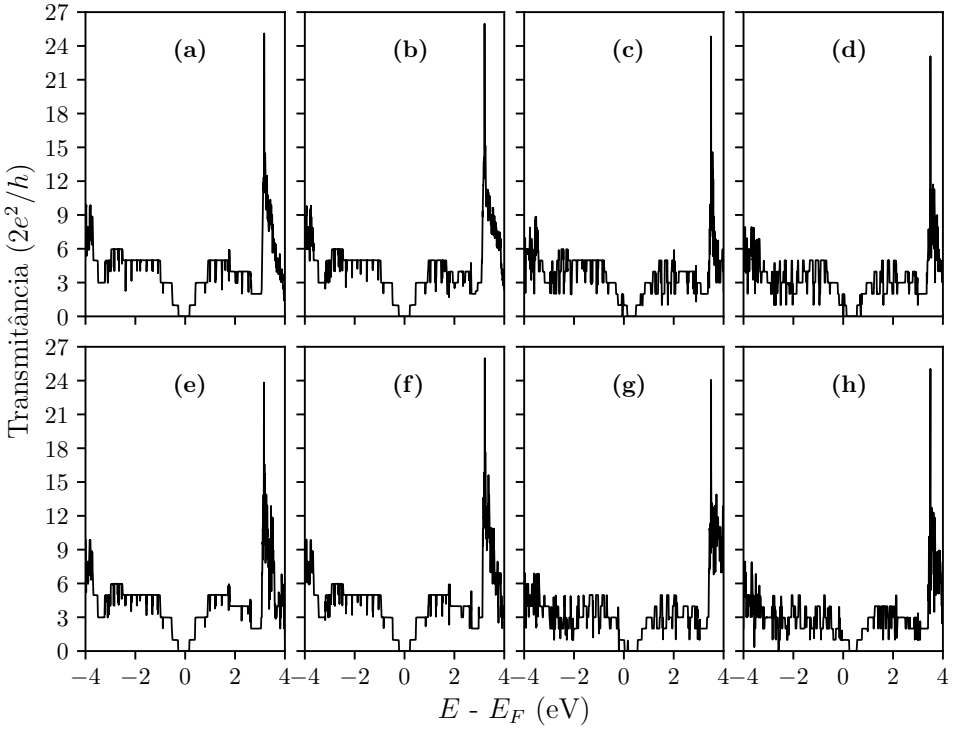

Figura A.12 - Transmitância do X-BNNT (5,5) para vários X: (a) $CO - N$, (b) $CO - B$, (c) $NO - N$, (d) $NO - B$, (e) $CO_2 - N$, (f) $CO_2 - B$, (g) $NO_2 - N$ e (d) $NO_2 - B$. O nível de Fermi é tomado como zero da variação da energia.

A transmitância dos compostos X-BNNTs adsorvidos da conformação em *zig-zag* (5,0) são expostas nas figs. A.9 e A.10. A natureza semicondutora dos complexos $H_2-(N,B)$, $N_2-(N,B)$, $CO_2-(N,B)$ e $CO_2-(N,B)$ é visto nas figuras. Em todos esses complexos o *gap* de energia é próximo do nível de Fermi com condutância nula. A mesma característica é observado na condutância de O_2-B. A característica metálica dos compostos $H-(N,B)$, O_2-N, $NO-(N,B)$ e $NO_2-(N,B)$ também é observados, e todos apresentaram condutância de $2e^2/h$ entorno do nível de Fermi.

As figs. A.11 e A.12 exibem a transmitância dos complexos X-BNNT (5,5) adsorvidos. Notamos que os compostos $H_2-(N,B)$, $N_2-(N,B)$, $CO_2-(N,B)$ e $CO_2-(N,B)$ mantiveram também, o aspecto semicondutor próximo do nível de Fermi, e com *gap* nulo. Além disso, a natureza metálica dos outro complexos X-BNNT (5,5) também é confirmado nas figuras, que mostra um condutância de $2e^2/h$ no nível de Fermi. Dessa forma, a condutância quântica, corroborou com a densidade de estados e com as estruturas de bandas, estudado no capítulo 5, para elucidar o processo de adsorção de átomo/moléculas nos BNNT *zig-zag* (5,0) e *armchair* (5,5).

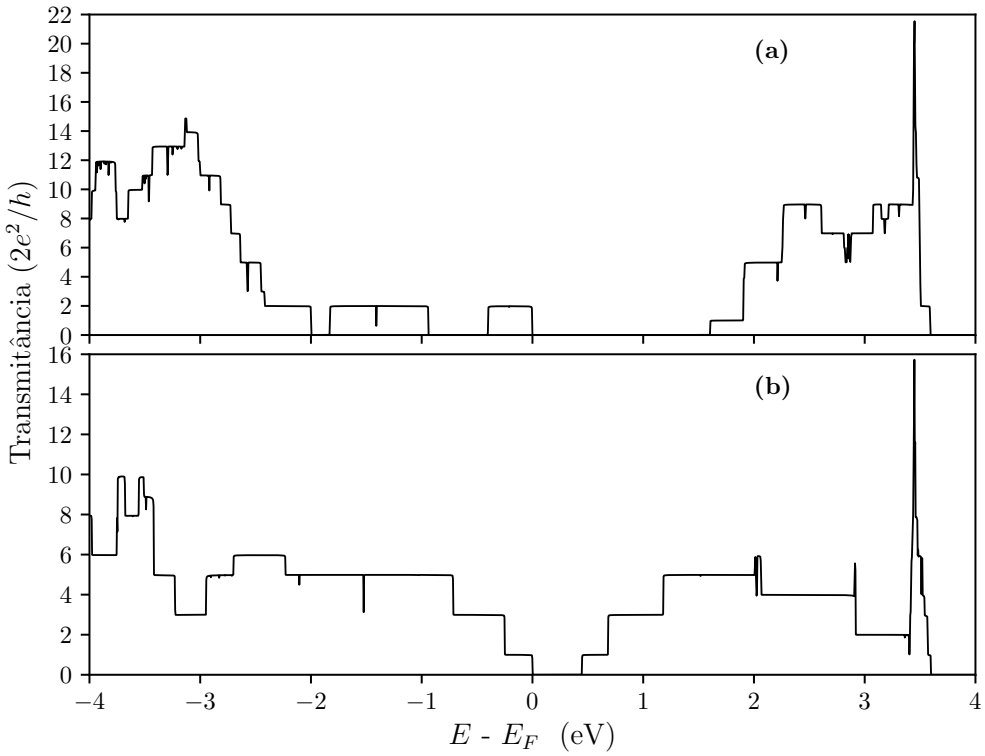

Figura A.13 - Transmitância do BNNT puros (a)(9,0) e (5,5). O nível de Fermi e adotado no zero da variação da energia.

A condutância quântica em função da variação da energia dos BNNT (9,0) e (5,5) puros é mostrado na fig. A.13 (a) e (b), onde observamos que o *gap* de energia em torno do nível de Fermi (no zero), está em consonância com as DOS e estruturas de bandas da seção 6.2. O maior *gap* é do BNNT (9,0), e em ambos os *gaps* a transmitância é nula.

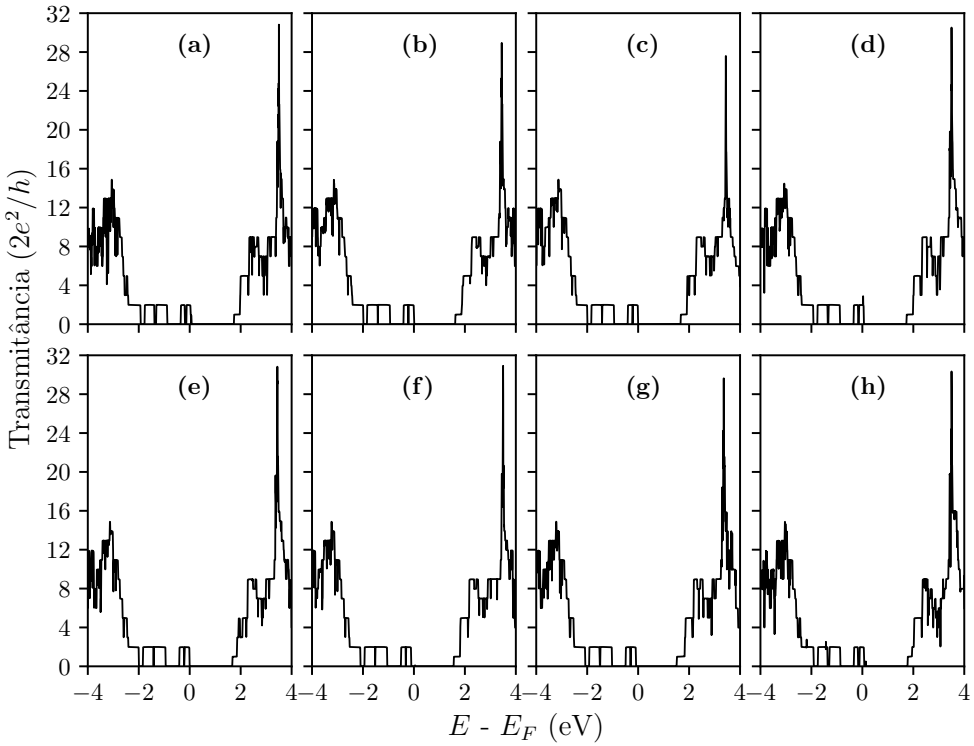

Figura A.14 - Transmitância dos complexos X-BNNT (9,0). Com BNNT *zig-zg* (9,0) encapsulando X (átomo/moleculas). Em: (a) H, (b) H_2, (c) N_2, (d) O_2, (e) CO, (f) NO, (g) CO_2 e (f) NO_2.

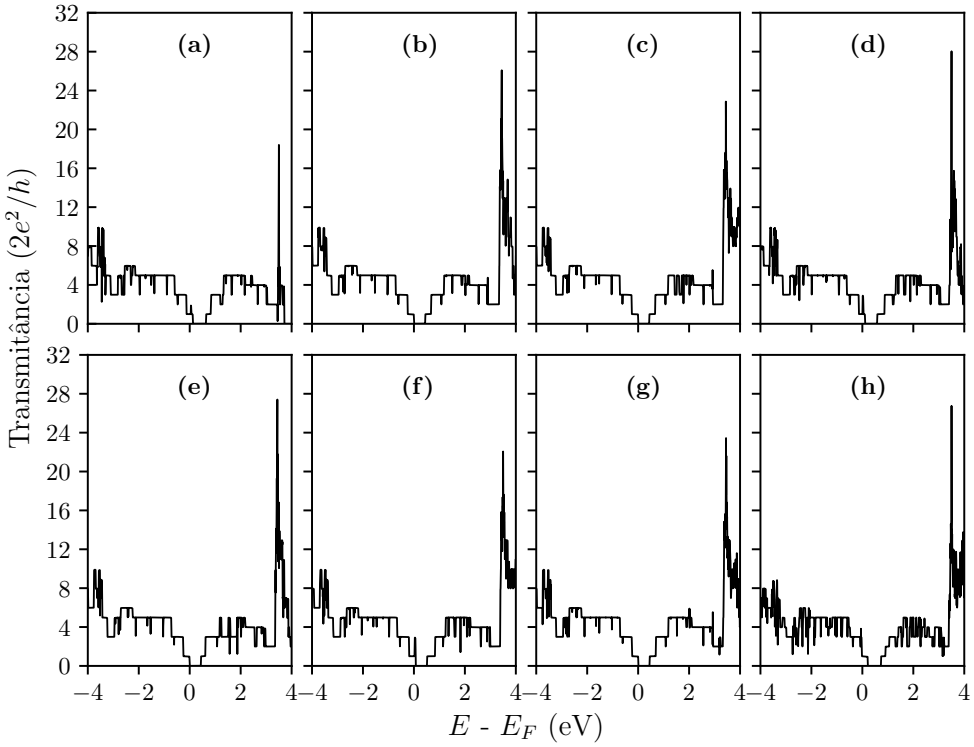

Figura A.15 - Transmitância dos complexos X-BNNT (5,5). Com BNNT *armchair* (5,5) encapsulando X (átomo/moleculas). Em: (a) H, (b) H_2, (c) N_2, (d) O_2, (e) CO, (f) NO, (g) CO_2 e (f) NO_2.

As figs. A.14 e A.15 exibem as condutância das estruturas encapsuladas X-BNNT (9,0)[(5,5)]. Verificamos que a condutância dos agentes encapsulado H_2, N_2, CO e CO_2 também apresentaram a natureza semicondutora nos complexos X-BNNT (9,0)[(5,5). Além disso, os *gaps* entre as bandas de valência e condução possuem transmitância nula, e estão de acordo com as DOS das suas respectivas estruturas de bandas da seção 6.2. Enquanto, a condutância do átomo H e das moléculas O_2, NO e NO_2 encapsulados por BNNT (9,0)[(5,5)], possuem transmitância diferente de zero em torno do nível de Fermi. O complexos H-BNNT(9,0)[(5,5)] possuem transmitância $4e^2/h$ e os agentes O_2, NO, NO_2 encapsulados por X-BNNT(5,5) apresentaram condutância de $6e^2/h$. A condutância quântica desse compostos estão em concordância com as DOS e estruturas de bandas e seus correspondentes complexos estudados no capítulo 6.

Apêndice B

Artigos Publicados

Applied Surface Science 490 (2019) 242–250

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc

Full length article

First-principles study of nanotubes of carbon, boron and nitrogen

Puspitapallab Chaudhuri, Claudio Natalio Lima, H.O. Frota, Angsula Ghosh*

Department of Physics, Federal University of Amazonas, 69077-000 Manaus, AM, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Nanotubes
DFT
Graphene
Electronic properties

ABSTRACT

Density functional theory calculations are used to investigate a series of zigzag and armchair nanotubes of carbon, boron and nitrogen with various values of tube diameters. The nanotubes are studied to understand the effect of the diameter values and the chirality on the energetics, structure and electronic properties of nanotubes. Depending on the composition we observe metallic behavior to be predominant in the nanotubes of carbon-boron (CBNT) and carbon-nitrogen (CNNT). However, semiconducting behavior is observed for the nanotubes of boron-nitrogen (BNNT). The stability of the nanotubes is found to be dependent on the respective chiralities.

1. Introduction

Nanomaterials and nanotechnology are currently the focus of intense interest worldwide. The innovation has been fueled by the discovery of new materials and the invention of a range of manufacturing methods that allow the design and development of minuscule structures for many branches of modern science and technology. Nanotubular materials have been at the forefront of scientific research, of late, due to their fascinating and peculiar properties and their potential applicability in catalysts, sensors, optical and electrical devices. They could be more fruitful than their bulky material counterparts. Properties of the nanotubes are dependent on the material, tube diameters and helicity. Moreover, doping with atoms could provide means to tune their properties and optimize the applications. Since the discovery of carbon nanotubes (CNT) [1] many kinds of nanotubular materials have been synthesized such as boron nitride [2], WS_2 [3], $NiCl_2$ [4], DNA [5], GaN [6] and Si [7]. Polymer nanotubes with uniform orientation [8] have also been fabricated recently by wetting of ordered porous templates. Moreover, it was also shown that nanotubes can be formed from thin solid films of almost any material at almost any position [9]. The availability of alternative materials offers thereby an increased flexibility in the process of miniaturization of nanodispositives.

Both single-walled and multi-walled CNTs have been the subject of intense theoretical and experimental study. Unlike CNT, other nanotubes have remained much less explored. The helicity and the diameter of the CNT have been crucial in determining their metallic or semiconducting behavior. Apart from the pure CNTs, several works on adsorption [10], functionalization [11], confinement of molecules [12] and encapsulation of nanowires [13] have been utilized to elucidate their unique characteristic. A substantial amount of effort has been concentrated on the substitution of carbon (C) atoms with other chemical elements that allow sp^2 hybridization, such as, boron (B) and nitrogen (N) in order to obtain new useful graphene-like materials with a finite band-gap which is important for practical applications in electronics [14–16]. Liu et al. [17] studied three geometries of BC_2N monolayers and observed that the most stable structure possessed the highest number of C—C and B—N bonds with a band gap of 1.6 eV. Moreover, a study on sixteen different models also led to similar results on stability [18]. Many interesting proposals have been put forward to prepare and tune the band gap of *h*-BN based materials [19–25]. A study on an isolated sheet of BC_3 by Tomanék et al. [26] demonstrated its semiconducting nature. Hence, just like graphene, the above structures could be rolled in different directions to form nanotubes. In recent years, studies on BN, BC_2N, BC_3 [27–29] nanotubes have exhibited promising potential for their applications in electronics. Boron nitride nanotubes are electrically insulating, independent of the tube geometry and have profound chemical and thermal stability. The band gap decreases in BC_2N, BC_3 nanotubes with an increase in the C composition. Carbon nitride nanotubes also demonstrated semiconducting behavior with a band gap that depends on the tube size and chirality [30,31]. The stability of the nanotubes has always been an important topic in nanotube investigation. CNTs with diameters of about 0.4 nm have been shown to be the smallest stable ones experimentally [32] and theoretically [33]. A recent study demonstrated the smallest BN nanotube to be (5,0) zigzag ones [34].

Lately, the stable equilibrium geometries and electronic structures of new configurations of substituted graphene monolayers where the carbon atoms were replaced selectively by boron and nitrogen have been studied using ab initio density functional theory (DFT) [35]. The characteristics of the CN and CB compounds were found to be metallic

* Corresponding author.
E-mail address: angsula@ufam.edu.br (A. Ghosh).

https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.212
Received 17 April 2019; Received in revised form 15 May 2019; Accepted 17 May 2019
0169-4332/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

Applied Surface Science Advances 4 (2021) 100084

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science Advances

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsadv

Density functional study of adsorption of atoms and molecules on single-walled BN nanotubes

Claudio Natalio Lima, H.O. Frota, Puspitapallab Chaudhuri, Angsula Ghosh*

Department of Physics, Federal University of Amazonas, Manaus 69077-000, AM, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Nanotubes
DFT
Graphene
Electronic properties

ABSTRACT

Density functional theory calculations have been used to investigate the adsorption of H atom and small molecules (H_2, O_2, N_2, CO, CO_2, NO and NO_2) on the surface of the zigzag and the armchair boron-nitrogen nanotubes. The adsorptions are considered both at the nitrogen and boron sites of the nanotubes. The structural parameters, binding energies, intramolecular bond-lengths and the band gaps are analyzed to understand the adsorption properties of the complexes. Furthermore, density of states (DOS), band structures and charge-density transfer calculations are also performed. Among all the constituents, the adsorption of the hydrogen atom on both versions of the pristine boron-nitrogen nanotubes demonstrates the highest stability.

1. Introduction

Enormous potential applications of nanomaterials including nanotubes, nanowires, nanoparticles and nanosheets have elicited a great deal of interest in the scientific community. While, on one hand, their intrinsic structural complexities are intriguing for investigation, the tunable physicochemical properties of the nanomaterial, on the other hand, often give them edge over their bulk counterparts making them more suitable for various applications in different key areas of nanotechnology. Single-walled nanotubes have evoked much attention due to their large surface area to bulk ratio. Nanotubes could be fabricated using different methods including high-temperature synthesis, chemical reactions and also ball milling with subsequent annealing [1,2]. Among various nanotubular materials, carbon nanotubes (CNTs) and boron-nitride nanotubes (BNNTs) have been intensely studied due to their important role in gas-sensors and hydrogen storage capabilities [3–20]. Approaches based on static and dynamic deflection shapes show that BNNTs can also be used as biosensors due to their superior biocompatibility [21]. Although the BNNTs are isosteres and isostructural to the CNTs, the differences in their physio-chemical properties are highly significant. The metallic/semiconducting nature of the CNTs is highly dependent on the diameter and helicity. However, the *h*-BN [22,23] nanotube is typically an insulator or a wide-band semiconductor with a large band gap hovering around 5.5 eV. However, recently studied boron nitride nanotubes (SBNNT) demonstrate a semiconducting behavior with an energy gap depending on the chirality (n,m) of the tubes [24,25]. SBNNT demonstrates a stable structure with a higher electrical conductivity compared to the *h*-BN counterpart that makes them promising for several applications and theoretical investigations.

Adsorption of small molecules on CNTs and BNNTs have been extensively studied where the equilibrium positions, adsorption energy, electronic band structure have been obtained using the first-principles calculations [3–9]. Experimental measurements on adsorption have also been widely performed [26–28]. The physiosorption and chemisorption of the hydrogen molecule on CNT and BNNT have drawn a considerable attention as they offer possibilities of producing clean alternative energy replacing the fossil fuels in the future [3,9,19,20]. Moreover, the dramatic change in the electrical conductance of semiconducting single-walled CNT due to its exposure to NO_2, O_2, NH_3, N_2 gases is also worth mentioning [15–18]. The adsorption of small molecules like H_2, O_2, CO, CO_2, NO, NO_2, NH_3 on *h*-BN nanotubes [3–12] were also investigated using the first-principles methods to understand the structural and electronic properties of the complexes. Detailed investigation on the effects of interactions of atoms and molecules on the physical and chemical properties of nanomaterials is highly pertinent, as our knowledge in this respect is still somewhat limited. DFT calculations as well several experimental analyses have been highly useful to understand the future prospects of several electronic and sensor-based applications [29–38].

In this work, we perform a systematic first-principles study of the adsorption of small atoms and molecules on the zigzag (5,0) and armchair (5,5) versions of the pristine semiconducting version [24] of boron-nitride nanotube (SBNNT). For each version of SBNNT, the adsorbates were placed on top of the B or N sites. Apart from the hydrogen (H) atom, we consider H_2, O_2, N_2 along with CO, CO_2, NO and NO_2 molecules. The adsorption mechanism and the characteristics of the adsorbed com-

* Corresponding author.
E-mail address: angsula@ufam.edu.br (A. Ghosh).

https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100084
Received 11 November 2020; Received in revised form 18 January 2021; Accepted 3 March 2021
2666-5239/© 2021 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Applied Surface Science 536 (2021) 147686

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc

Density functional study of glycine adsorption on single-walled BN nanotubes

Puspitapallab Chaudhuri, Claudio Natalio Lima, H.O. Frota, Angsula Ghosh*

Department of Physics, Federal University of Amazonas, 69077-000 Manaus, AM, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Nanotubes
DFT
Glycine
Adsorption
Electronic properties

ABSTRACT

Density functional theory calculations have been used to investigate the adsorption of glycine molecule on the zigzag and armchair single-walled boron-nitrogen nanotubes. The functional groups of glycine were used to interact with the surface of (5,0) and (5,5) nanotubes through nitrogen, the more electronegative atom of the nanotube. The structural parameters, binding energy, strain energy, charge-density transfer and the band gap were used to understand the binding properties of the complexes. The adsorption of glycine through the O—H group is found to be the most stable for both the (5,0) and (5,5) structures. Furthermore, density of states (DOS), band structures, the highest occupied orbitals (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO) were also exhibited to illustrate the adsorption mechanism.

1. Introduction

Nanostructured materials including nanotubes, nano-wires, nano-particles and nanosheets are at the forefront of high-level scientific research during the last few years. While their intrinsic structural complexities are fascinating for investigation on one hand, the tunable physicochemical properties of the nanomaterials, on the other hand, often give them edge over their bulk counterparts making them more suitable for various applications in different key areas of nano-technology. The bio-conjugated nanostructured materials, in particular, are drawing much attention in the present context as suitable interactions of biomolecules with nanomaterials can open up new possibilities for nanotechnological applications such as drug delivery [1–3] bioelectronics & biosensing [4–8], medical diagnostics [9,10] and so on. The binding properties of the constituents are the important factors that determine the functionalities of these bio-conjugated materials. Detailed investigation on the effects of interactions of biomolecules on the physical and chemical properties of nanomaterials is highly pertinent, as our knowledge in this respect is still somewhat limited. First principles computational methods based on density-functional theory are found to be highly useful for investigating nano materials and their interaction with molecules [11–19].

Among the various nanotubular materials, carbon nanotubes (CNTs) and boron nitride nanotubes (BNNTs) have been the subject of intense theoretical and experimental study. The non-toxic nature of the BNNTs [20] make them ideal for biomedical applications. Unlike CNTs, other nanotubes have remained much less explored. Although the BNNTs are isosteres and structurally similar to the CNTs, the differences in their physio-chemical properties are highly significant. While the CNTs are metallic/semi-conducting depending on the diameter and helicity, the hexagonal boron nitride (*h*-BN) [21,22] structure, studied so far, is typically an insulator or a wide-band semiconductor with a large band gap hovering around 5.5 eV. However, recently studied boron nitride nanotubes demonstrated a semiconducting behavior with a energy gap dependent on the diameter and helicity of the material [23].

Amino acids are the basic building blocks of proteins and their interactions with nanotubes might be of interest from the point of view of designing new bioconjugates. Glycine (Gly), with the molecular formula NH_2CH_2COOH, is the smallest and simplest of all natural amino acids. It has only one hydrogen atom as side chain. As a consequence, glycine can adopt conformations, which are otherwise forbidden in other amino acids, and provide high degree of local flexibility polypetides and proteins. Moreover, the C^{α}—H bonds team up with the traditional carboxyl (—COOH) and amino ($-NH_2$) groups allowing glycine to offer multiple sites for hydrogen bonding. As a result, glycine serves well as a model biomolecular system in different kinds of quantum-chemical investigations. The interaction of glycine with CNT demonstrated a stronger adsorption of the N atom of glycine than the C atom [24–27]. Glycine adsorption in BNNT revealed an affinity for the N atom of the aminoacid [28]. The interaction of BNNT with other amino-acids has also attracted a lot of attention of the scientific community [29]. The interaction of the microsolvated glycine with BNNT has also

* Corresponding author.
E-mail address: angsula@ufam.edu.br (A. Ghosh).

https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147686
Received 29 April 2020; Received in revised form 3 August 2020; Accepted 24 August 2020
Available online 06 September 2020
0169-4332/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

Applied Surface Science 579 (2022) 152098

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc

Full length article

Encapsulation of atomic hydrogen and gaseous molecules in single-walled boron–nitrogen nanotubes: A computational study

Claudio Natalio Lima, H.O. Frota, Puspitapallab Chaudhuri, Angsula Ghosh *

Department of Physics, Federal University of Amazonas, 69077-000 Manaus, AM, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Nanotubes
DFT
Density of states
Charge transfer
Optical properties

ABSTRACT

First-principles calculations on the encapsulation of atomic hydrogen and some diatomic and triatomic molecules in single-walled (5,5) and (9,0) boron–nitrogen nanotubes are performed. The encapsulation procedure is addressed through the analysis of the electronic and structural properties, such as the adsorption energy, band-structures and density of states. Charge-density transfer, current vs bias voltage and optical properties calculations are also performed. NO_2 encapsulation produces the most stable system among all the agents considered in the present study. While the encapsulated H, O_2, NO and NO_2 systems show metallic character, H_2, N_2, CO and CO_2 encapsulation demonstrate a semiconducting nature. The dielectric function and conductance depend on the helicity of the nanotube and also on the nature of the encapsulated agent.

1. Introduction

Nanoscale materials such as nanotubes, nanowires and nanosheets exhibit a host of interesting features useful for diverse nanotechnological applications. Unique structural characteristics of these nanomaterials along with their tunable electrical, thermal and mechanical properties make them more suitable for applications compared to their bulk counterparts, and, thereby, stimulating an aggressive research effort in the material-science community. Nanotubes which are formed of hollow tubular nanostructures are ideal for miniaturization of electronic devices. Single-walled nanotubes consisting of a single sheet of atoms possess a high surface area and aspect ratio. Nanotubes are fabricated from a variety of materials such as graphite, hexagonal boron-nitride, tungsten disulfide and gallium-nitride [1]. Recently, carbon nanotubes (CNTs) and boron-nitride nanotubes (BNNTs) have received significant attention due to their use in various areas of nanoscience and nanotechnology [2–14]. Nanotubes may be of different types, namely the armchair, zigzag and the chiral ones. Properties and characteristics of CNTs depend highly on the type of the nanotube. However, the BNNT [15,16] which is an structural analogue of CNT, demonstrates an insulating character irrespective of the type and chirality with an estimated band gap of 5 eV. The insulating nature of BNNT makes the measurement of its physical properties highly challenging [17]. Recently a different conformation of energetically stable boron-nitride nanotube (SBNNT) has been analyzed which demonstrates a semiconducting behavior with an energy gap dependent on the chirality and diameter of the tubes [18]. Hence the above behavior could provide them a leading edge over its insulating counterpart.

CNTs and BNNTs have been widely studied due to their important roles in gas-sensors and hydrogen storage capabilities [19–33]. Various studies are available in the literature that focus on the adsorption of small molecules on CNTs [24,28–33] and BNNTs [19–23,25–27]. Adsorption of atoms and small molecules on SBNNTs have also been studied recently using the first-principles calculations to demonstrate their utility in gas-sensors [34]. Glycine adsorption showed the potentiality of SBNNTs in nanomedicine and biomedical fields [35]. On the other hand, encapsulation of various types of atoms and molecules in nanotubes has also drawn considerable attention. Encapsulation of pollutant gaseous molecules like CO_2 and CH_4 by BNNTs were studied to address various environmental issues [36]. Nitrogen encapsulation in BNNT was found to provide a new insight into the synthesis of high density materials [37]. BNNT was shown to be useful as a drug carrier through encapsulation and release of drug molecules using nanocarriers [38]. Fe encapsulation in BNNT provides an useful method for the detection of toxic NO_2 with quick response and short recovery time [39]. Moreover, water confinement in BNNTs of various diameters was investigated to exhibit the effect of partial charges on the structure and transport properties [40]. Effects of encapsulation of atoms and molecules on the physical and chemical properties of nanomaterials are highly pertinent in the context of possible environmental and biomedical applications.

In the present work, we consider two types of the semiconducting boron–nitrogen nanotube — the (5,5) armchair and the (9,0) zigzag

* Corresponding author.
E-mail address: angsula@ufam.edu.br (A. Ghosh).

https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152098
Received 11 October 2021; Received in revised form 26 November 2021; Accepted 28 November 2021
Available online 18 December 2021
0169-4332/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.