



Estudo das Propriedades Eletrônicas de Nanotubos de Dicalcogenetos de Metais de Transição e Pentagrafeno.

Rafael de Alencar Rocha

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Universidade de Brasília (UnB) no Curso de Doutorado em física, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em física.

Orientador: Luiz Antonio Ribeiro Junior

Coorientador: Renato Batista dos Santos

Brasília-DF

06/2021

Estudo das Propriedades Eletrônicas de Nanotubos de Dicalcogenetos de Metais de
Transição e Pentagrafeno.

Rafael de Alencar Rocha

Orientador: Luiz Antonio Ribeiro Junior

Coorientador: Renato Batista dos Santos

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da
Universidade de Brasília (UnB) no Curso de Doutorado em Física, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovada por

Dr. Luiz Antonio Ribeiro Junior

Dr. Fábio Ferreira Monteiro

Dr. Gesiel Gomes da Silva

Dr. Rodrigo Maia Dias Ledo

Brasília-DF

06/2021

A coisa mais indispensável a um homem é reconhecer o uso que deve fazer do seu próprio conhecimento.

Platão

Dedicatória

Dedico esta tese à minha família, por estarem sempre comigo em todos os momentos bons e ruins de minha vida.

Rafael de Alencar Rocha

Agradecimentos

Agradeço a Deus; Agradeço de modo especial ao meu orientador, o Prof. Luiz Ribeiro pela compreensão, paciência, apoio, disponibilidade em ajudar, pois sem essa contribuição eu não chegaria até aqui. Agradeço ao meu co-orientador, Prof. Renato Batista, pela sua colaboração e ajuda em dúvidas que tive, sempre disponível e disposto a ajudar quando surgiram dificuldades técnicas. Agradeço às entidades de fomento a pesquisa, como CAPES, CNPq e FAPDF, pelo apoio financeiro; Agradeço ao Instituto de Física e ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade de Brasília pela infraestrutura cedida para a realização deste trabalho; Agradeço, LCCnano/UnB, pelo apoio computacional; Agradeço aos colegas de equipe, que foram de grande ajuda, em especial ao Marcelo, grande amigo que fiz durante essa jornada e que me ajudou em diversas questões computacionais. Aprendi muita coisa com sua ajuda. Finalmente, agradeço aos pesquisadores que colaboraram com os trabalhos que fazem parte desta tese, em especial, Prof. Acrísio Lins de Aguiar (UFPI).

RESUMO

Estudos sobre (DMTs) Dicalcogenetos de Metais de Transição (no inglês TMDs *Transition Metal Dichalcogenides*) vem sendo bastante relevante ultimamente. Mas, por que seus estudos surgiram em 2016 2017 se os DMTs em particular o MoS_2 é datado a mais de 2 milhões de anos? Um dos motivos poderia ser a descoberta do grafeno em 2004. Por ser promissor no que tange a pesquisa de materiais semicondutores, é natural que os cientistas tenham direcionado seus olhos para ele. Mas algum tempo depois, perceberam que os DMTs tanto estruturas 2D que são folhas, como nanotubos que são estruturas 1D, também são estruturas promissoras em quesito de propriedades eletrônicas, ópticas-eletrônicas e afins; com forte aplicação em sensores, lentes ultra finas, dentre outras coisas. Apresentando geometria semelhante ao grafeno quando observamos a folha de DMT por uma vista superior. Entretanto, esses materiais têm sido objetos de estudos teóricos e experimentais no empilhamento de folhas DMT e em nanotubos.

Podemos destacar também, uma estrutura nova que surgiu recentemente. O Penta-grafeno! Um novo alótropo (capacidade que um átomo tem de gerar novas estruturas) a base de carbono com estrutura em mosaico e que apresentou propriedades interessantes em estudos de estruturas eletrônicas. Também destacamos os surgimentos de carbinas (grande cadeias lineares de carbono) que são estruturas 1D que vem se destacando nos ultimos anos e sua primeira evidência surgiu no campo da astrofísica. Nesta tese serão investigados Nanotubos de Dicalcogenetos de Metais de Transição (NDMTs), por meio de cálculo de estrutura eletrônica com o objetivo de avaliar a performance de dois métodos (CASTEP e DMol³) baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Este estudo também tem como finalidade obter dados fundamentais desses nanotubos tais como densidade de estado e gap de energia, que são importantes para descobrir se tais estruturas apresentam características de um material semicondutor, também serão observados o quanto cada método é eficiente, quais destes módulos nos dão menor custo computacional e acurácia em nosso estudo.

Estudamos também os nanotubos de penta grafeno com carbinas confinadas nesses nanotubos, suas propriedades eletrônicas e verificando a estabilidade dessas carbinas encap-

culadas nesses nanotubos de pentagrafeno usando o SIESTA.

Palavras-chave: Nanotubos, DMTs, PGCNT, Carbinas, DFT, Estrutura Eletrônica, Pentagrafeno.

Brasília-DF

06/2021

ABSTRACT

Transition Metal Dichalcogenides have been quite relevant lately. But, why did your studies come out around 2016 2017 if the TMDs in particular the MoS_2 is dated more than 2 million years ago. One of the reasons could be the discovery of graphene in 2004. As it is promising in terms of research into semiconductor materials, it is natural that scientists have turned their eyes to it. But some time later, they realized that TMDs, both 2D structures, and nanotubes that are 1D structures, are also promising structures in terms of electronic, optical-electronic, and related properties, with strong application in sensors, ultra-thin lenses, among other things. Presenting graphene-like geometry when looking at the DMT sheet from a top view. However, these materials have been objects of theoretical and experimental studies in stacking DMT sheets and nanotubes.

We can also highlight a new structure that has emerged recently. Penta-graphene. A new carbon-based allotrope with a mosaic structure and which has shown interesting properties in studies of electronic structures. We also highlight the appearance of carbynes (large linear carbon chains) which are 1D structures that have been standing out in recent years and their first evidence came in the field of astrophysics. In this thesis, Transition Metal Dichalcogenides Nanotubes (NDMTs) will be investigated through electronic structure calculation to evaluate the performance of two methods (CASTEP and DMol³) based on the Density Functional Theory (DFT). This study also aims to obtain fundamental data from these nanotubes such as state density and energy gap, which are important to find out if such structures present characteristics of semiconductor material. It will also be observed how efficient each method is, which of these give us lower computational cost and accuracy in our study. We will also study pentagraphene nanotubes with carbynes confined in these nanotubes, we study their electronic properties and verifying the stability of these carbynes encapsulated in these pentagraphene nanotubes using SIESTA.

Keywords: Nanotubes, TMDs, PGCNT, Carbynes, DFT, electronic structure, Pentagraphene

Lista de Figuras

1.1	a) Geometria de um MoX_2 . Esse tipo de geometria é característica de uma rede trigonal prismática[1]. b) Estrutura DMT vista de cima. c) Vista lateral de uma estrutura DMT. Os átomos em amarelo representam os calcogênios e o átomo em azul representa os metais de transição.	2
1.2	Energia de bandas para diversos estudos em estruturas 2D de MoS_2 . Figura retirada do livro[2]. <i>Do bulk ao monolayer</i>	3
1.3	Esquema fabricação de lentes ultra finas feitas com estruturas DMTs [3]. a) Esquema da fabricação dessas lentes de DMTs usando <i>laser</i> ; b) Esquema de um laser de indução gerando monopartículas; c) e d) Imagem da intensidade de bandas dessas monocamadas de DMTs (no caso, lentes de WSe_2) através de microscopia óptica de Raman; e) AFM de monocamada de DMTs (WSe_2) da secção transversão dessas lentes.	4
1.4	a) Vista lateral da folha. b) Folha vista de cima, os vetores de rede no canto inferior esquerdo em vermelho e o vetor quiral responsável pela formação de um NDMT em preto. c) NDMTs tipo armchair (n, m) para n=m. d) Nanotubo tipo zigzag (n, 0). As caixas em vermelho destacam a célula unitária do nanotubo.	6
1.5	a) Estrutura cristalina do grafite na fase hexagonal. b) Estrutura cristalina do diamante. c) Representação de fulerenos C_{20} , C_{60}	7
1.6	Imagem de MWCNTs observado por Iijima através de um microscópio eletrônico de transmissão TEM [4]	8

1.7	Rede de uma folha de PG. O sinal em c, indica a orientação do átomo com ligação sp^3 , os átomos na cor verde, são átomos de ligação sp^2 . Figura extraída do artigo [5].	9
1.8	Alguns modelos de estruturas de nanotubos PG ou PGCNT classificados em tipos α e β [5].	10
1.9	Cross-section and lateral view of some representative $C_n@PGNTs$ systems: (a) α -armchair $C_4@PGNT$, (b) β -armchair $C_4@PGNT$, and (c) zigzag $C_6@PGNT$	12
2.1	Representação da parte radial da função de onda e da pseudofunção de onda para o átomo de carbono e seu respectivo pseudopotencial, para $l = 0$ e $l = 1$. Onde AE wfn é a função de onda utilizando todos os elétrons e PS wfn a pseudofunção de onda.	22
3.1	Estrutura de bandas e densidade de estados para nanotubos MoS_2 <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> . A imagem acima, em preto, são os resultados obtidos com CASTEP. A imagem abaixo, em azul, resultados obtidos com DMol ³ . Observe que para método CASTEP, o gráfico da densidade de estados não se mostra tão visível quanto a densidade de estados apresentada pelo método DMol ³	30
3.2	Energia de ligação do sistema $C_n@NTsPG$ x Diâmetro. quadrado vermelho, diamante preto e círculo verde representam $\beta - C_4@(n,n)$, $\alpha - C_4@(n,n)$, and $C_6@(n,0)$, respectivamente.	35
3.3	(a) Bond length alternation (BLA) and (b) Mulliken charge population of encapsulated C_n species as a function of PGNT diameter.	36
3.4	Estrutura de bandas para sistemas <i>armchair</i> α -PGNT (a-c) e β -PGNT (d-f) casos sem carbinas.	38
3.5	Estrutura de bandas para sistemas $C_4\alpha$ -PGNT (a-c) e $C_4\beta$ -PGNT (d-f) casos com carbinas.	38
3.6	Estrutura de bandas para os compostos sem carbinas $PGNT(n,0)$ (a-c) e com carbinas $C_n@(n,0)PGNT$ (d-f).	39

3.7 *Partial density of states* (PDOS), para ilustrar os valores dos correspondentes *bandgap* nas figuras 3.4-3.6. As linhas vermelhas, pretas e azuis correspondem a PDOS do composto $C_n@PGNT$, dos nanotubos isolados PGNT e carbinas isoladas. 40

Lista de Tabelas

3.1	Valores do gap de energia calculado com CASTEP, α = gap de energia. Resultados experimentais para monocamadas de DMTs: (1') MoS_2 [6] [7], (2') $MoSe_2$ [8] [9] [10], (3') WS_2 [11] [12] [13] [14], (4') WSe_2 [9] [12] [15] [16]	31
3.2	Gap de energias calculados com DMol ³	32
3.3	Aproximações entre CASTEP e DMol ³ a partir dos resultados obtidos para nanotubos	34
3.4	Correlação entre os diâmetros e valores de <i>bandgap</i> para os nanotubos isolados (PGNT) e com carbinas $C_n@PGNT$. d_{in} and d_{ext} são os diâmetros internos e externos. A ultima coluna é o valor do <i>bandgap</i> para as carbinas dentro dos nanotubos.	39

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Dicalcogenetos de Metais de Transição	1
1.1.1	Nanoestrutura de MoX_2	2
1.1.2	NDMTs - Nanotubos de DMTs	4
1.2	Carbono e seus Alótropos	6
1.2.1	Nanotubo de carbono	7
1.2.2	Nanotubos de Penta-Grafeno	9
1.2.3	Carbinas	11
2	Metodologia	13
2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	13
2.2	DFT (Teoria do Funcional da Densidade)	15
2.3	Funcional de Troca e Correlação	18
2.3.1	Aproximação LDA	19
2.3.2	Aproximação GGA	20
2.4	Pseudopotenciais	20
2.5	Base de ondas planas	23
2.6	Abordagem Computacional	25
2.7	CASTEP e DMol ³	25
2.8	Siesta	27
3	Resultados e Análises	29
3.1	Análise CASTEP e DMol ³ para Nanotubos DMTs	29

3.2	Análise de Nanotubos de Pentagrafeno e Cadeias de Carbono	34
4	Conclusão e Perspectivas	41

CAPÍTULO 1

Introdução

Neste capítulo vamos conhecer um pouco das estruturas a serem estudadas nesta tese. Faremos uma breve introdução sobre DMTs nanotubos, um pouco de suas características e origem. Também vamos conhecer outros alótropos do carbono. Alótropo é uma palavra que denomina a capacidade que um átomo tem de gerar novas estruturas. Como por exemplo: grafite, diamante, que são estruturas formadas por carbono e suas ligações.

1.1 Dicalcogenetos de Metais de Transição

Embora os Dicalcogenetos de Metais de Transição ou DMTs estejam sendo estudados recentemente, esses materiais são antigos. O mais antigo dentre eles é o MoS_2 , datado a 2.9 bilhões de anos [17]. Uma abordagem compreensiva sobre a revisão de estruturas DMTs em 3 dimensões pode ser encontrada em [18]. O Dissulfeto de Molibdênio (MoS_2) teve seu período experimental antes mesmo da descoberta do grafeno, que deu o Nobel para Gaim e Novozelov em 2010. DMTs em duas dimensões, assim como grafeno, também são materiais com propriedades óticas e eletrônicas. DMTs semicondutores são de interesse especial pelo fato de ser possível manejar o gap variando suas camadas, o que é uma excelente característica para a fabricação de novos dispositivos [19]. Apesar da estrutura bastante semelhante ao grafeno, no que diz respeito a uma rede hexagonal, esses materiais DMTs abrangem um grande espectro de propriedades que vão desde isolantes a

metais. Essas diversas propriedades se devem ao fato da existência da banda não ligante (*quando a banda de condução não é totalmente preenchida*). Vale ressaltar que um dos primeiros artigos sobre DMTs foi publicado em meados da década de 1980 [20][21]. Uma vantagem que um modelos DMTs tem, como MoS_2 por exemplo; é que seu band gap varia entre 1.3 Å e 1.5 Å, que foram confirmados experimentalmente por medidas de absorção de fotoluminescência [22]. Valor este favorável para absorção ótica quando exposto a raios UV(ou radiação solar)

1.1.1 Nanoestrutura de MoX_2

Pertencendo a família dos metais de transição, o dissulfeto de molibdênio (MoS_2) tem sido fortemente usado em inúmeras áreas devido suas propriedades óticas, eletrônicas e catalisadora, como componente para célula fotovoltaica, fotocatalisador, baterias de lítio e lubrificação a seco, entre outras aplicações[23] [24]. O empilhamento de folhas de MoS_2 é um material semiconductor que possui um bandgap indireto de 1.2eV [25]. A monocamada de MoS_2 tem atraído grande interesse devido suas aplicações em nanodispositivos bidimensionais, semiconductor de gap direto de 1.8eV [6][26]. Essa é a base para a construção de uma *monolayer* de MoS_2 como mostra a figura 1.1

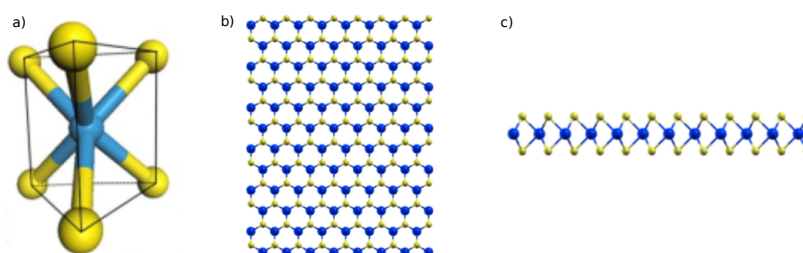


Figura 1.1: a) Geometria de um MoX_2 . Esse tipo de geometria é característica de uma rede trigonal prismática[1]. b) Estrutura DMT vista de cima. c) Vista lateral de uma estrutura DMT. Os átomos em amarelo representam os calcogênios e o átomo em azul representa os metais de transição.

A visão de cima nos faz lembrar da mesma geometria de uma estrutura monocamada de grafeno com sua forma hexagonal. Na figura c), nos deparamos com sua vista lateral e o

forma X-M-X dessas estruturas.

A figura 1.2 mostra o bandgap desde o empilhamento de folhas MoS_2 até a monocamada de MoS_2 . Podemos ver claramente a alteração de *bandgap* indireto para *bandgap* direto ao retirar cada camada

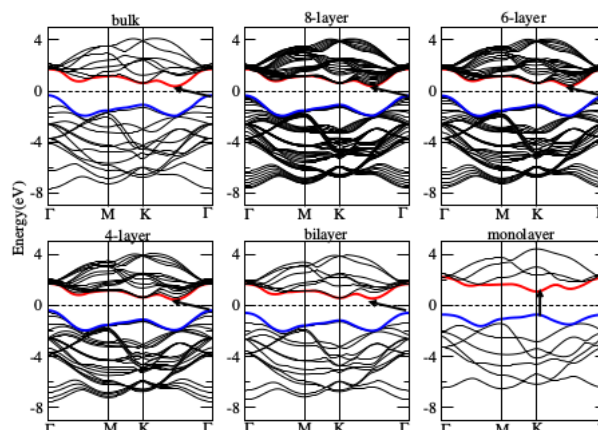


Figura 1.2: Energia de bandas para diversos estudos em estruturas 2D de MoS_2 . Figura retirada do livro[2]. Do *bulk* ao *monolayer*.

Uma outra aplicação para essas monocamadas foi encontrado em um estudo sobre lentes ultra finas. Ao contrário das lentes convencionais, as lentes planas usam nanoestruturas para modular a luz. Ao controlar as propriedades ópticas e a posição espacial de cada nanoelemento, funções avançadas, como focagem acromática e livre de aberrações, alta resolução espacial e distribuições especiais de intensidade focal podem ser alcançadas [3].

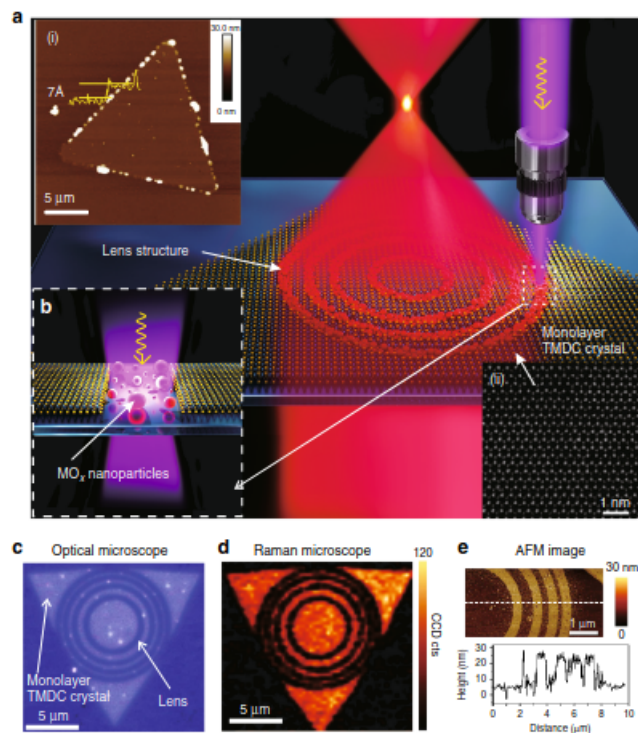


Fig. 1 Laser fabrication of flat lenses in monolayer TMDC materials. **a** Schematic of femtosecond laser fabrication of a monolayer TMDC lens. Inset: (i) AFM image of a monolayer TMDC (WSe_2 in this case) single crystal, and (ii) STEM image of the monolayer TMDC (WSe_2 in this case) single crystal. **b** Schematic of femtosecond laser-induced generation of MO_x nanoparticles. **c, d** Optical microscopic image and Raman E'_{2g} band intensity image of a monolayer TMDC (WSe_2 in this case) lens. **e** AFM image of the monolayer TMDC (WSe_2 in this case) lens and the cross-sectional profile

Figura 1.3: Esquema fabricação de lentes ultra finas feitas com estruturas DMTs [3]. a) Esquema da fabricação dessas lentes de DMTs usando *laser*; b) Esquema de um laser de indução gerando nanopartículas; c) e d) Imagem da intensidade de bandas dessas monocamadas de DMTs (no caso, lentes de WSe_2) através de microscopia óptica e Raman; e) AFM de monocamada de DMTs (WSe_2) da seção transversal dessas lentes.

1.1.2 NDMTs - Nanotubos de DMTs

Nanotubos de Dicalcogenetos de Metais de Transição (NDMTs) também apresentam características semicondutoras. Existem três tipos de nanotubos: Armchair, Zigzag e Quiral. Destes três tipos, iremos estudar apenas os modelos Armchair e Zigzag, para estruturas com a configuração MX_2 , onde ($M = Mo, W, \dots$) sendo pertencentes a família IV, V ou VI da tabela periódica e ($X = S, Se, \dots$) elemento do grupo XVI. Os NDMTs apresentam semelhanças em sua geometria com nanotubos de carbono ou nitreto de boro, com respeito a suas bordas, porém suas diferenças estão exatamente em sua geometria com relação aos átomos de enxofre mostrados na figura 1.1. Aplica-se também a mesma interpreta-

ção para esses materiais onde analisamos o vetor quiral $\vec{C}_h = n \cdot a + m \cdot a$, responsável pela quiralidade, ou seja, a forma que o nanotubo terá. Uma vez que o ângulo do vetor quiral é zero, temos um nanotubo do tipo zigzag, uma vez que o ângulo de \vec{C}_h estiver em 30° graus, temos um nanotubo do tipo *armchair*. Para classificar os tipos de nanotubos em *armchair*, zigzag ou quiral, fazemos uso da seguinte nomenclatura: (n, m) caso $n = m$, será um nanotubo *armchair*, caso seja $(n, 0)$ será um nanotubo zigzag, como mostra a Figura 4. Para $n \neq m$, temos um nanotubo quiral. Dificilmente se encontram estudos para nanotubo quiral em estruturas como carbono ou nitreto de boro, porém, algumas pesquisas mostraram resultados interessantes para NDMTs do tipo quiral [27]. É fato que monocamadas de MoS_2 são semicondutoras de gap direto com valor de 1.82eV [6] [28], NDMTs também são semicondutores. No entanto, possuem uma estrutura eletrônica mais complexa e um gap menor que o de uma monocamada [29] [30]. Investigações dessas propriedades eletrônicas revelam que nanotubos DMTs sem átomos de oxigênio têm gap's mais estreitos do que nanotubos DMT com átomos de oxigênio. Esses gaps diretos estreitos de nanotubos DMTs devem ser propriedades atraentes para dispositivos optoeletrônicos infravermelhos. Por outro lado, os valores do gap de energia dos nanotubos DMTs com átomos de oxigênio dependem fortemente do strain ou tensão aplicada. Portanto, eles devem ser materiais de dispositivos futuros em potencial para sensores mecânicos [31].

NDMTs têm propriedades dependentes do diâmetro, devido ao confinamento efetivo de elétrons [32]. Muitos estudos foram feitos em cima destas estruturas com diversas abordagens para extrair o máximo possível destes materiais como ultra estabilidade em NDMTs híbridos com diâmetros pequenos, nos quais são substituídos os átomos de enxofre do diâmetro externo por átomos de selênio[32]; efeitos de gap variável com diâmetro de um nanotubo MoS_2 [33]; supercondutividade e transporte em nanotubo quiral[27], até estudos morfológicos e produção de NDMT's[34] [35]. Estes estudos nos levaram ao desenvolvimento deste projeto com a intenção de se obter resultados coerentes, no que tange a estrutura eletrônica desses materiais, que sejam de grande relevância para estudos posteriores.

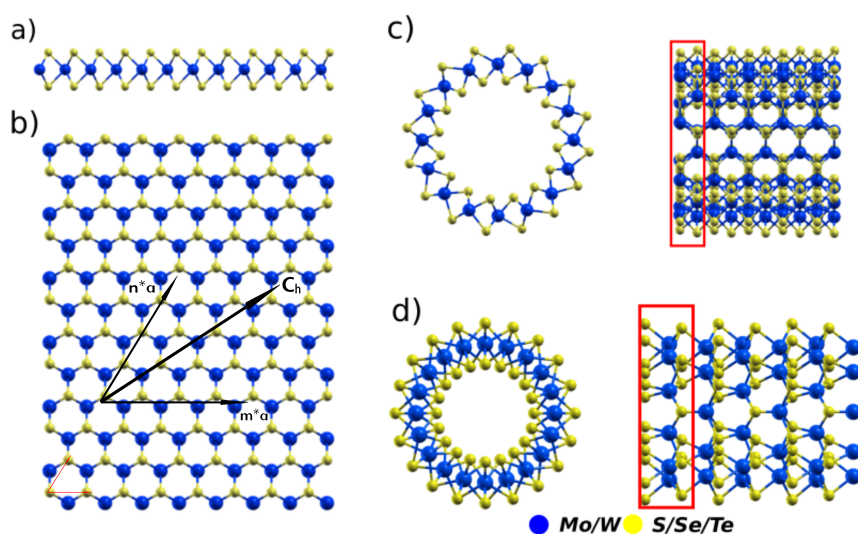


Figura 1.4: a) Vista lateral da folha. b) Folha vista de cima, os vetores de rede no canto inferior esquerdo em vermelho e o vetor quiral responsável pela formação de um NDMT em preto. c) NDMTs tipo armchair (n, m) para $n=m$. d) Nanotubo tipo zigzag ($n, 0$). As caixas em vermelho destacam a célula unitária do nanotubo.

1.2 Carbono e seus Alótropos

Vamos dar uma volta rápida sobre carbono e suas formas alotrópicas. O carbono pode gerar diversos elementos como grafite, diamante, grafeno, entre outros. O grafite é uma das principais formas cristalinas do carbono, mais abundante e também a mais estável. Seu arranjo é de forma planar e constituído por camadas de carbono sobrepostas. Em cada camada os átomos de carbono são arranjados em uma rede hexagonal formando o sistema chamado de grafeno. As interações entre as camadas são do tipo π e são fracas. A estabilidade do grafite é proporcionada pela interação de van der Waals, que permite manter essas camadas unidas mas com boa flexibilidade de cisalhamento. Diamante, considerado o mais resistente à compressão da natureza, tem estrutura do tipo FCC (do inglês, *Face Centered Cubic*), com bastante uso estético na indústria de confecções de jóias, muito usado em grande escala na confecção de ferramentas de corte, perfuração e em laboratórios de pesquisas experimentais. Também temos o fulereno (buckminsterfullerene) também conhecido como C_{60} , descoberto em 1985 com o intuito de compreender como cadeias lineares de carbono eram formadas no espaço sideral, Kroto, Heath, Curl e Smalley fize-

ram experimentos com a evaporação do grafite através de irradiação via laser, produzindo assim, estruturas estáveis formadas por 60 átomos de carbono [36]. A figura 1.5 abaixo mostra uma ilustração de como são essas estruturas. Mais adiante em 2004, foi possível

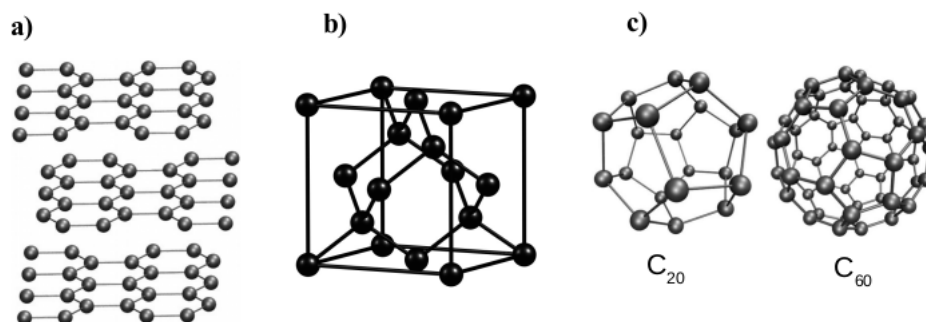


Figura 1.5: a) Estrutura cristalina do grafite na fase hexagonal. b) Estrutura cristalina do diamante. c) Representação de fulerenos C_{20} , C_{60}

isolar camadas de grafite. Essa descoberta foi realizada na Universidade de Manchester por Novoselov, Geim e sua equipe [37], que foram laureados em 2010 com o Prêmio Nobel de Física, pelas “experiências inovadoras em relação ao material bidimensional grafeno”.

1.2.1 Nanotubo de carbono

Grafeno é uma folha formada por átomos de carbono em formato hexagonal como foi dito acima. Ao enrolar o grafeno, damos origem a outro alótropo do carbono, o nanotubo de carbono. De formato cilíndrico, com paredes simples (enrolando apenas uma folha) e múltiplas camadas quando se tem mais folhas enroladas. Na Figura 1.6 pode-se observar os nanotubos de carbono de paredes múltiplas e parede simples nos experimentos realizados por Iijima. Esses trabalhos relataram importantes descobertas para a ciência, pois os nanotubos apresentam diversas propriedades dependendo do seu diâmetro ou quiralidade. Os CNTs podem ser condutores ou semicondutores, dependendo da forma na qual os átomos estão organizados na estrutura. Na figura 1.4 podemos ver como são formados os nanotubos. Algo interessante é que essa maneira de enrolar funciona ambos para estruturas de carbono como também para os DMTs. Uma relação entre essas estruturas é que suas bordas dependem da forma como são enroladas, o vetor quiral determina o sentido que a folha

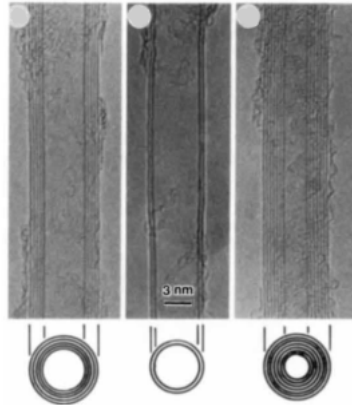


Figura 1.6: Imagen de MWCNTs observado por liijima através de um microscópio eletrônico de transmissão TEM [4]

será enrolada com base no valor do ângulo quiral. Borda armchair para valore de $(\theta = 30^\circ)$, e bordas zigzag para valor de $(\theta = 0)$ como comentado acima. O diâmetro dos nanotubos é dado a partir da equação

$$d_t = \frac{|C_h|}{\pi} = \frac{a(n^2 + m^2 + nm)^{1/2}}{\pi},$$

onde n e m são números inteiros, a é o vetor de rede. Podemos definir a norma do vetor translacional \vec{T} como o comprimento da célula unitária ao longo do eixo cilíndrico do nanotubo, expresso na forma (t_1, t_2) , onde t_1 e t_2 são números inteiros o vetor \vec{T} é peréndiceular ao vetor quiral \vec{C}_h podendo ser escrito em termos dos vetores de rede

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2.$$

Como o vetor translacional é perpendicular ao vetor quiral, $\vec{T} \cdot \vec{C}_h = 0$. Partindo dessa relação, é possível obter as expressões para t_1 e t_2

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R}, t_2 = -\frac{2n + m}{d_R}.$$

Onde d_R é o MDC de $(2m+n)$ e $(2n+m)$. Assim o módulo do vetor de translação é determinado por

$$\vec{T} = |\vec{T}| = \sqrt{3} \frac{C_h}{d_R}.$$

1.2.2 Nanotubos de Penta-Grafeno

Devido ao sucesso do grafeno em alcançar novos projetos e aplicações optoeletrônicas e com bom custo-benefício [38]. O pentagrafeno (PG) foi recentemente descoberto e proposto como um alótropo meta-estável, que apresenta uma forma de anéis pentagonais de átomos de carbono, apresentando ligações hibridizadas sp^2 e sp^3 organizadas em um padrão conhecido como mosaico pentagonal [39], como vemos na figura 1.7 a seguir. Cálculos teóricos previram que PG possui uma estrutura de rede meta-estável [40]. Apesar disso, alguns estudos numéricos relataram as propriedades eletrônicas e estruturais do PG na forma de uma folha ou nanotubo [41, 42, 43, 44, 45, 46, 47].

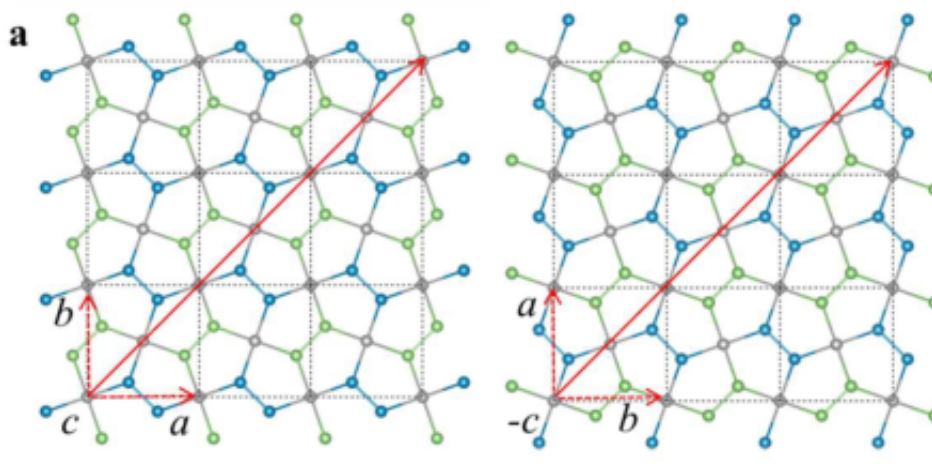


Figura 1.7: Rede de uma folha de PG. O sinal em c, indica a orientação do átomo com ligação sp^3 , os átomos na cor verde, são átomos de ligação sp^2 . Figura extraída do artigo [5].

Uma folha de PG tem uma peculiaridade que é a sua formação com átomos de carbonos com sua ligação sp^3 centrado na sua configuração com relação as outras sub redes [5]. Este átomo central pode estar com uma diferente orientação no seu eixo, estando para cima ou para baixo em sua construção, que são os átomos de carbono com ligação sp^3

como podemos ver na figura 1.7. Essa mudança de orientação no eixo também forma uma configuração diferente na construção de nanotubos. Como sabemos, nanotubos são folhas de um determinado material enrolados em formato cilíndrico. Da mesma forma que surgiram ideias de nanotubos de grafeno, também surgiu a proposta de desenvolver nanotubos de PG ou PGNT, uma vez que atendiam às mesmas configurações para que possa utilizar a geometria cilíndrica dessas estruturas. Para começar, um nanotubo PG não tem a mesma classificação de zigzag ou armchair, como se observa em um nanotubo comum com suas bordas em forma de "dentes de serra" ou uma "cadeira". Mas, o uso das relações entre os vetores de rede ainda é utilizada nessas estruturas. Por isso ainda são usados os termos $(n,0)$, (n,n) e (n,m) como mostra a figura 1.8 Um fato interessante que esses nanotubos

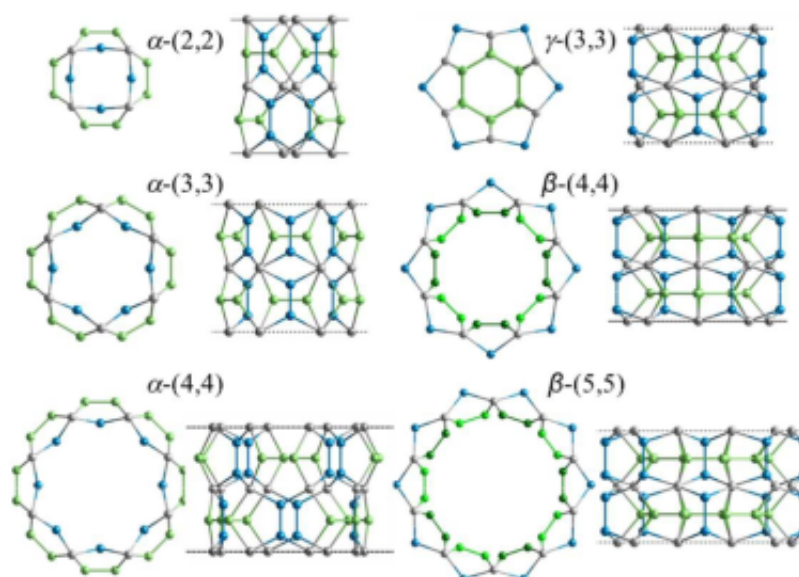


Figura 1.8: Alguns modelos de estruturas de nanotubos PG ou PGCNT classificados em tipos α e β [5].

apresentam 2 configurações com diferentes características (n,n) de origem da estrutura 2D de uma folha de PG a qual exibe diferentes posições dos átomos em seu diâmetro interno. Observe que os átomos em azul mudam sua orientação conforme o tipo de nanotubo estabelecido. Se for α , os átomos em azul se encontram no diâmetro interno. Se for β , se encontram no diâmetro externo. Os átomos de ligação sp^3 sempre estão localizando no diâmetro médio.

1.2.3 Carbinas

O estudo das carbinas ou cadeias lineares de carbono, vem se destacando a alguns anos. As primeiras evidências encontradas dessas estruturas foram no campo da astrofísica [48], onde no espaço sideral foram encontradas a presença dessas cadeias através do uso da espectroscopia. Nesse ambiente, elas encontram condições físico-químicas para permanecerem estáveis em uma configuração linear devido à ausência de elementos que poderiam impedir esta configuração, como exemplo o oxigênio. Na Terra, essas estruturas foram encontradas na Alemanha, em uma cratera provocada pelo impacto de um meteoro. Um outro local onde essas cadeias lineares podem ser encontradas é no vapor de carbono aquecido à 5000 K [49, 50].

De fato, essa descoberta foi um avanço no campo da física do estado sólido, e atraiu a atenção de vários pesquisadores, pois representou o primeiro alótropo do carbono a apresentar uma hibridização do tipo sp [51]. Pois até então, apenas eram bem conhecidos os alótropos do carbono com hibridização sp^2 e sp^3 , tais como grafite e diamante. Ela apresenta uma longa cadeia linear com um limite de seção transversal de um átomo. O sistema eletrônico de Carbinas possui dois π -elétrons por átomo na valência que ocupam duas π -bandas degeneradas, originando uma estrutura de banda com assinatura metálica que possui duas bandas semi ocupadas [52]. Carbinas são suscetíveis a transições de Peierls [52] que podem converter então de Cumulenos ($= C = C =$)_n [53] para Poliinas ($- C \equiv C -$)_n [54]. Além disso, as vibrações de ponto zero podem ter uma amplitude comparável à distorção de Peierls, tornando os efeitos da rede quântica significativos e até mesmo capazes de destruir a configuração do estado fundamental de Peierls [52]. As formas simétricas e assimétricas de carbynes têm propriedades eletrônicas distintas (metálica e isolante, respectivamente [52]), o que pode ser interessante para várias aplicações em sistemas de condução de base orgânica 1D [55, 56, 57, 58]. Vale ressaltar que o desenvolvimento de métodos para sintetizar carbina segue em ritmo constante, apresentando um bom histórico [59, 60, 61, 62, 63, 53]. As realizações na síntese de carbinas têm motivado investigações teóricas destinadas a descrever suas propriedades eletrônicas, estruturais e de formação [64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71]. Muito recentemente, Gao e seus colegas de trabalho proje-

taram uma montagem de carbono com uma grande variedade de cadeias de carbina confinadas em um nanotubo de carbono de parede simples. Foi proposto que o nanotubo de carbono pode atuar como um ambiente ideal para proteger as múltiplas cadeias de carbina contra reações químicas ou topoquímicas. Além disso, foi mostrado que os nanotubos exibem estabilidades aprimoradas por confinamento, mesmo quando contêm várias cadeias de carbyne vizinhas. Nesse sentido, é interessante realizar novas investigações sobre o impacto do ambiente de confinamento na formação e estabilidade de carbinas[72]. Nesta tese, realizamos simulações de teoria do funcional da densidade (DFT) para estudar as propriedades eletrônicas de DMTs e carbinas encapsulados em nanotubos de PG (PGNTs) como ilustrada na figura 1.9. O padrão de hibridização de PGNTs é composto de títulos do

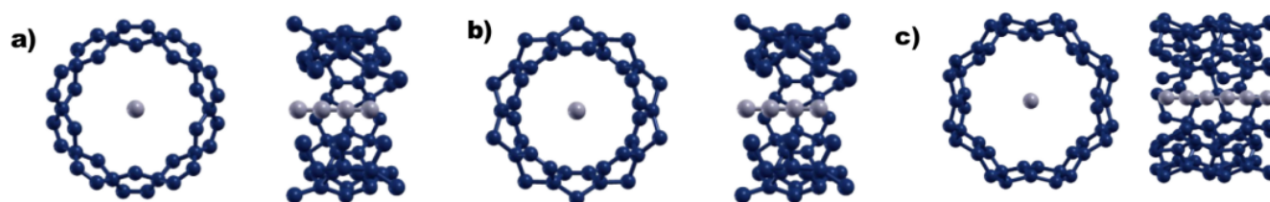


Figura 1.9: Cross-section and lateral view of some representative $C_n@PGNTs$ systems: (a) α -armchair $C_4@PGNT$, (b) β -armchair $C_4@PGNT$, and (c) zigzag $C_6@PGNT$.

tipo sp^2 e sp^3 , conforme mencionado acima. Por outro lado, a ligação química dos CNTs é composta inteiramente por ligações hibridizadas sp^2 , semelhantes ao grafeno. É crucial perceber a influência da hibridização do ambiente na formação de cadeias lineares de carbono inseridas em nanoestruturas tubulares. A quiralidade do nanotubo é um parâmetro fundamental para distinguir sua natureza. Por este motivo, também estudamos seus efeitos na estabilização da carbina encapsulada.

CAPÍTULO 2

Metodologia

A metodologia que iremos abordar neste capítulo é de grande importância para o cálculo de estrutura eletrônica desses sistemas. Faremos uma rápida apresentação a respeito da aproximação de Born-Oppenheimer e o método DFT do inglês *Density Functional Theory*. Após esta etapa, iniciaremos uma breve abordagem dos métodos CASTEP e DMol³, exibindo informações que são essenciais para compreendê-los e usá-los. Nessas equações, usamos unidades atômicas, nas quais a carga do elétron (e), a massa do elétron (m_e), a constante de Plank dividida por 2π ($\frac{\hbar^2}{2\pi}$) e a permissividade do vácuo multiplicada por 4π ($4\pi\epsilon_0$) possuem valores unitários.

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer é uma suposição que facilita sua resolução da equação de Schrödinger. Essa aproximação tem como base a ideia de que os elétrons se movem mais rápido que os núcleos. Desta maneira, podemos tratar o problema fazendo uma separação do movimento entre elétrons e núcleos (estes podem ser considerados fixos). Isto nos permite tratar o movimento dos núcleos tão devagar para que os elétrons não os sintam se mover, tratando o problema com um núcleo fixo, fazendo a função de onda depender parcialmente de suas coordenadas. Considere um sistema constituído por

N núcleos e n elétrons

$$H = T_e + T_N + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN}, \quad (2.1)$$

onde T_e é o operador energia cinética do elétron, T_N é o operador energia cinética do núcleo e V_{Ne} , V_{ee} e V_{NN} são, respectivamente, os operadores de energia potencial entre elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo. Ao considerar que os movimentos dos núcleos são mais lentos que os movimentos dos elétrons, podemos desprezar o operador energia cinética dos núcleos T_N e também o operador energia potencial entre os núcleos V_{NN} de nossa equação que passa a ter a forma

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{Ne}. \quad (2.2)$$

Como os operadores energia potencial V_{Ne} e V_{ee} que restaram dependem das posições nucleares, a equação de Schrödinger para o Hamiltoniano eletrônico é

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e, \quad (2.3)$$

onde $\Psi_e = \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_A)$, que depende explicitamente das coordenadas dos elétrons e núcleos, dessa forma, a energia total do sistema para núcleos fixos é dada por

$$E_{tot}(\vec{R}_A) = E_e + V_{NN}. \quad (2.4)$$

Vale ressaltar que os elétrons mais próximos ao núcleo são tratados como núcleo devido a aplicação de pseudopotencial, onde se congelam os elétrons mais internos tratando todos como parte nuclear deixando apenas os elétrons mais externos para trabalharmos somente com a parte eletrônica. Todos esses passos constituem a solução do nosso problema. Como o movimento dos elétrons é mais rápido que o movimento dos núcleos, através do valor médio do nosso Hamiltoniano obtemos o Hamiltoniano nuclear

$$H = T_N + \langle T_e + V_{Ne} + V_{ee} \rangle + V_{NN} = T_N + E_e + V_{NN} = T_N + E_{tot}. \quad (2.5)$$

Onde o elemento $E_e = \langle T_e + V_{Ne} + V_{ee} \rangle$. Observe que o termo E_{tot} , agora é o potencial devido o movimento do núcleo. Assim, na aproximação de Born-Oppenheimer o núcleo se move em um potencial o qual conseguimos através da resolução do nosso problema eletrônico. A solução para o Hamiltoniano nuclear é

$$H_{nuc}|\phi_{nuc}\rangle = E_{tot}|\phi_{nuc}\rangle, \quad (2.6)$$

que descreve as rotações, translações e vibrações das moléculas onde $\phi_{nuc} = \phi(\vec{R}_A)$. A energia total na equação (2.6) também inclui as energias eletrônica, vibracional, translacional e rotacional. Aplicar uma separação de variáveis em $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_A)$, tem-se

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_A) = \phi_{ele}(\vec{r}_i, \vec{R}_A)\phi(\vec{R}_A). \quad (2.7)$$

Quis mostrar ao leitor como fica cada equação separadamente; uma para elétrons e outra para núcleos. Estamos interessados apenas no problema eletrônico! Para isso, precisamos resolver a equação (2.3). Como se trata de um problema de muitos elétrons, procuramos uma alternativa que nos dê uma solução aproximada do problema. Desta forma, podemos trabalhar com o formalismo de partícula independente que assume que cada elétron tem movimento independente em um potencial efetivo causado pelos demais elétrons. Uma das formas de tratar este problema de muitos elétrons usa a Teoria do Funcional da Densidade.

2.2 DFT (Teoria do Funcional da Densidade)

A teoria do DFT teve sua formulação publicada inicialmente em um artigo escrito por P. Hohenberg e W. Kohn em 1964[73], o que lhes garantiu o Prêmio Nobel de química em 1998. Os autores mostraram que para um problema quântico de muitos corpos, a densidade eletrônica tem um papel central: ***A densidade pode ser considerada como variável básica, isto é, todas as propriedades do estado fundamental do sistema podem ser consideradas como funcional único da densidade eletrônica.*** Kohn e Sham propuseram tratar o problema de muitos corpos de uma maneira diferente[74], onde faziam uma

aproximação que levava o problema de muitos elétrons a ser tratado por um sistema alternativo de partículas independentes. Desta maneira, um problema de N elétrons passa a ser tratado como N problemas de um elétron.

Seguindo a ideia da densidade eletrônica no parágrafo anterior, podemos afirmar que para um sistema de N elétrons sujeitos a um potencial externo $v(\vec{r})$, a energia do estado fundamental é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ onde

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}). \quad (2.8)$$

Este somatório é feito sobre todos os estados ocupados do sistema de N elétrons interagentes. Dentro do formalismo de partícula independente o funcional de energia pode ser escrito como

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})\vec{d}r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')\vec{d}r\vec{d}r'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + G[\rho], \quad (2.9)$$

onde o primeiro termo é a contribuição do potencial externo, o segundo termo é a energia clássica de Coulomb e o terceiro termo é definido como

$$G[\rho] = T[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.10)$$

$T[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes dado por

$$T[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) \quad (2.11)$$

e o termo E_{xc} é a energia de troca-correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(\vec{r})$. Para obter as equações que descrevem o estado fundamental do nosso sistema, aplicamos o princípio variacional considerando a densidade eletrônica como variável básica. Dessa maneira, procuramos o mínimo de energia $E[\rho]$ de modo que devemos manter fixo o número de partículas N . Assim, matematicamente, fazemos $\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = 0$, mantendo $\int \rho(\vec{r})\vec{d}r = N$. Usando o método de Lagrange, esse problema é equivalente a encontrar o

mínimo do funcional de Lagrange $L[\rho]$:

$$L[\rho] = E[\rho] - \varepsilon_i \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right), \quad (2.12)$$

onde ε_i são os multiplicadores de lagrange. Fazendo $\frac{\delta L[\rho]}{\delta \rho} = 0$ com a energia mínima $E[\rho]$, equação (2.9), obtemos a equação de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (2.13)$$

Perceba a analogia que esta equação tem com a equação de Schrödinger de uma partícula sob um potencial efetivo:

$$v_{ef}^{KS}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.14)$$

e

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_{ef}^{KS}[\rho] \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.15)$$

v_{ef}^{KS} é o potencial efetivo de Kohn-Sham. Para obter a energia total e a densidade de carga realizada pela solução iterativa do sistema, devemos partir de uma densidade de carga inicial, obter o hamiltoniano de Kohn-Sham, o qual é diagonalizado para obter seus autovalores e autovetores e uma nova densidade eletrônica é obtida. Esse processo continua até obter a convergência. Então obtemos a energia total através das equações (2.9, 2.10 e 2.13) na forma

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}(\rho(\vec{r})) - \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.16)$$

Para que possamos resolver esta equação, é necessário fazer algumas aproximações na energia de troca-correlação $E[\rho]$. Uma das aproximações comumente usadas é a aproximação de densidade local (*Local Density Approximation* - LDA). Nesta aproximação, o

termo energia de troca-correlação assume a forma[74]:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.17)$$

Aqui, o termo ε_{xc} é a energia de troca-correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneo de mesma densidade no ponto \vec{r} do gás original. Neste tipo de aproximação ignoram-se as correções à energia de troca-correlação devido a não homogeneidade das densidades eletrônicas em pontos próximos a \vec{r} . A energia total pode ser escrita como

$$E_{tot} = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) - \mu_{xc}(\rho(\vec{r}))] d\vec{r}, \quad (2.18)$$

onde

$$\mu_{xc}(\rho(\vec{r})) = \frac{d}{d\rho}(\varepsilon_{xc}(\rho))\rho(\vec{r}). \quad (2.19)$$

Podemos melhorar a aproximação local se substituirmos o termo E_{xc} na equação (2.17) por uma função que dependa não apenas de $\rho(\vec{r})$, mas também do gradiente de ρ :

$$E_{xc}[\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) \rho(\vec{r}). \quad (2.20)$$

Essa equação é chamada de aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation* - GGA). Existem várias propostas para o funcional E_{xc} da equação acima. Atualmente os mais usados são baseados nos trabalhos de Perdew-Burker-Erzenhof (PBE)[75], de Lee-Yang-Parr-Becke (BLYP) [76] e de Perdew e Wang (PW)[77]. Alguns funcionais são chamados de funcionais híbridos, pois eles misturam uma fração do termo de troca-correlação de Hartree-Fock no funcional de troca-correlação do DFT.

2.3 Funcional de Troca e Correlação

A energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ é uma grandeza de extrema importância para resolver uma equação de Kohn - Sham, porém o valor exato dessa grandeza não é conhe-

cido analiticamente. Caso fosse conhecida, então todos os efeitos de um sistema de muitos corpos e a densidade eletrônica do estado fundamental seriam conhecidos e contabilizados na DFT. Como esse termo é um tanto obscuro e dependente das entidades envolvidas, diversas aproximações foram determinadas para tentar solucionar esse problema. Dentre elas: a LDA (*Local Density Aproximation*) e a GGA (*Generalized Gradient Aproximation*). Nesse sentido, deve-se sempre usar aproximações para esse termo, o qual deve englobar a antissimetria dos estados eletrônicos e o grau de correlação num sistema de muitas partícula.

2.3.1 Aproximação LDA

Essa aproximação consiste em, considerar um gás de elétrons não-homogêneo onde a densidade é $\rho(\vec{r})$, e a energia $\varepsilon_{xc}[\rho]$ em um ponto \vec{r} é igual a $\varepsilon_{xc}[\rho]$ de um gás de elétrons homogêneo de mesma densidade $\rho(\vec{r})$. Esta aproximação é escrita como

$$E_{xc}^{LDA} = \int d^3r \varepsilon(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r}),$$

onde $\varepsilon_{xc}\rho(\vec{r})$ é a energia de troca e correlação por partícula em um gás de elétrons homogêneo de densidade ρ . O primeiro a estimar um valor para o termo de correlação foi Wigner [78], mas Cerpeley e Alder [79] através do método de Monte - Carlo quântico estimaram com uma precisão muito maior esse termo. Perdew e Zunger [80] parametrizaram esses resultados em função do raio de corte de Wigner $r_s = (\frac{3}{4\pi\rho})^{\frac{1}{3}}$

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c, \quad (2.21)$$

$$\varepsilon_x = \frac{-0,4582}{(r_s/a_0)}, \quad (2.22)$$

$$\varepsilon_c = \frac{-0,1423}{(1 + 1,9529\sqrt{(r_s/a_0)} + 0,3334(r_s/a_0))}; r_s \geq 1, \quad (2.23)$$

$$\varepsilon_c = -0,0480 + 0,0311\ln(r_s/a_0) - 0,0116(r_s/a_0) + 0,0020r_s\ln(r_s/a_0); r_s < 1. \quad (2.24)$$

2.3.2 Aproximação GGA

Como o sistema estudado não se trata de um sistema de densidade eletrônica completamente homogênea, fez-se uso da aproximação GGA, onde o funcional de densidade de troca e correlação é expresso da seguinte maneira

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3r \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)\rho(\vec{r})$$

Na aproximação GGA, a energia de troca e correlação por partícula não é só escrita como um funcional da densidade eletrônica, mas também um funcional do gradiente dessa densidade. Retirar a forma arbitrária da dependência com o módulo do gradiente, foram feitas diversas parametrizações para essa aproximação, sendo as principais chamadas de parametrização de Lee, Yang, Parr e Becke [[81], [82]], de Perdew e Wang [83], de Perdew [84] e de Becke [85], e a mais usar, de Perdew, Burke e Ernzerhoff (PBE) [75].

2.4 Pseudopotenciais

Uma peça chave para o cálculo com DFT é a atribuição de pseudopotenciais. Os elétrons de um determinado átomo são classificados de duas maneiras: elétrons de valência (*valence electrons*) e elétrons de caroço (*core electrons*). Os elétrons de valência são aqueles mais fracamente ligados ao núcleo, estando em níveis mais elevados de energia e sendo os principais responsáveis pelas ligações químicas, também são os responsáveis pela maioria das propriedades físico-químicas do material. Os elétrons de caroço são aqueles que estão nas regiões mais internas do átomo, sofrendo uma maior força atrativa do núcleo e estando em níveis mais baixos de energia do que os elétrons de valência, possuindo pouco papel nas ligações químicas.

A teoria do pseudopotencial fundamenta-se principalmente em trocar o forte potencial Coulombiano dos núcleos e os efeitos da forte ligação dos elétrons de caroço por um potencial efetivo iônico atuante apenas nos elétrons de valência. Do ponto de vista computacional as funções de onda de um sólido cristalino podem ser expandidas em termos de ondas pla-

nas (PW - Ondas planas). Se usarmos um número relativamente grande de ondas planas, o sistema será bem descrito, mas isso torna a solução do problema computacionalmente muito cara. Em 1940, um artigo foi publicado por Herring [86] com a proposta de representar as funções de onda desses elétrons de valência como a combinação linear dos estados dos elétrons de caroço. Usa-se então as ondas planas ortogonalizadas (OPW - Orthogonalized Plane Waves), que consistem em superposições de ondas planas e os estados de caroço. Mesmo após o progresso obtido por Herring, ainda existiam problemas de convergência. Em 1959, Phillips e Kleinman [87] conseguiram obter os mesmos resultados obtidos anteriormente por Herring de maneira mais simples. A construção do pseudopotencial pode ser feita através de vários métodos. Esses pseudopotenciais podem ser separados em dois grandes grupos, os pseudopotenciais empíricos e os pseudopotenciais ab initio. A primeira categoria sempre envolve um conjunto de dados experimentais e a segunda é construída de tal forma que se obtém a solução da equação de Schrödinger para um átomo isolado via DFT. Na literatura, esse segundo grupo é o mais utilizado, de forma particular nos trabalhos de Bachelet et al. [88] e de Troullier e Martins [89]. Nesta Tese consideraremos apenas os pseudopotenciais de norma conservada. Os pseudopotenciais de norma conservada podem ser caracterizados da seguinte forma:

- A autoenergias (*reais e pseudo*) para os estados de valência são idênticas;
- As autofunções (*reais e pseudo*) são iguais para um valor maior que o raio de corte, ou seja $r > r_c$;
- As integrais de densidades de cargas nos intervalos de 0 a r , para $r > r_c$, devem se iguais, a solução exata deve ser igual aquela obtida com pseudopotencial;
- As derivadas logarítmicas da função real e da pseudofunção são idênticas para $r > r_c$

A figura 2.1 mostra uma representação da comparação entre a parte radial de uma função de onda real e uma pseudofunção para o átomo de carbono, onde essa pseudofunção de onda coincide com a função de onda real após o raio de corte r_c ($\approx 1,5$ bohr). A ideia é deixar o potencial experimentado pelos elétrons de valência mais “suave” tornando as

funções de onda destes elétrons mais “bem comportadas” na região do caroço. Isso reduz o custo computacional do cálculo quântico de sistemas cristalinos e moleculares em detrimento da não descrição quântica do “caroço” do átomo.

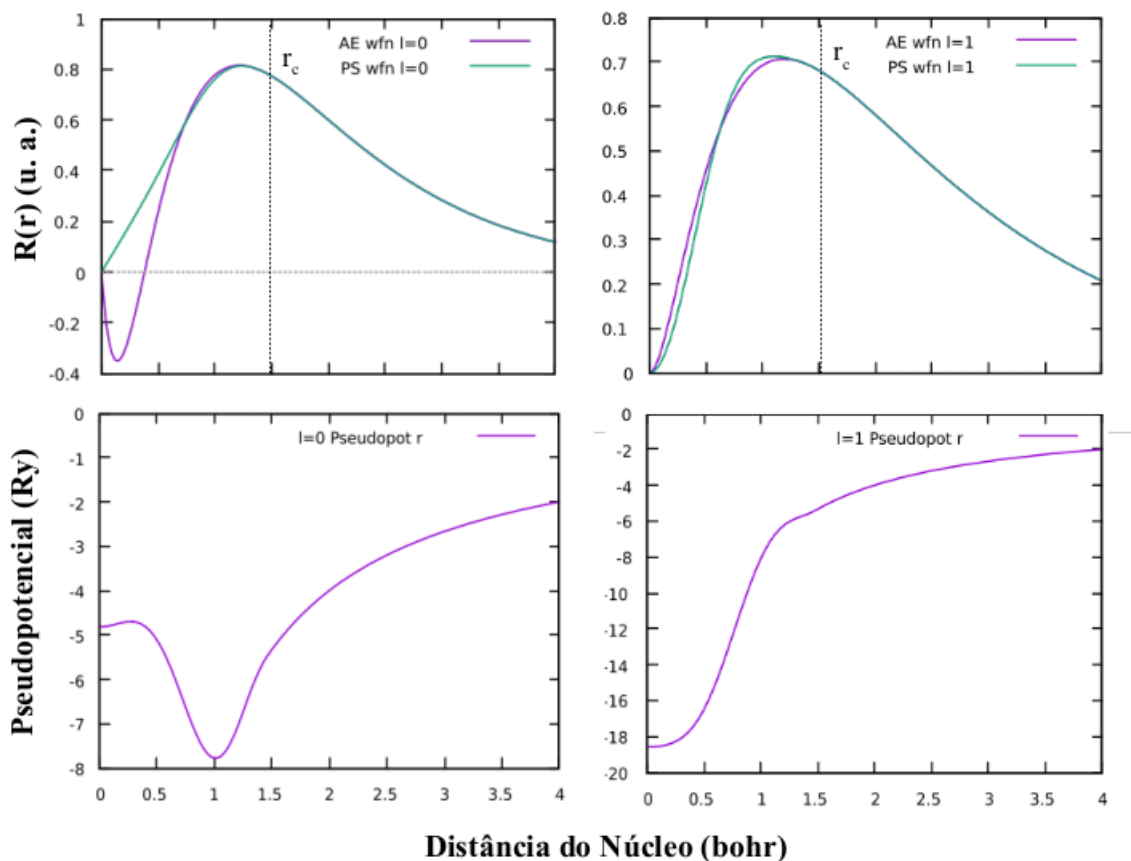


Figura 2.1: Representação da parte radial da função de onda e da pseudofunção de onda para o átomo de carbono e seu respectivo pseudopotencial, para $l = 0$ e $l = 1$. Onde AE wfn é a função de onda utilizando todos os elétrons e PS wfn a pseudofunção de onda.

2.5 Base de ondas planas

Ao resolver-se as equações de Kohn-Sham, usualmente expandem-se as autofunções em um conjunto de funções de base e trabalham-se com os seus coeficientes. Para cálculos em sólidos, a base de ondas planas (funções da forma $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = 1$, onde \vec{G} representa a rede recíproca) é bastante empregada. A razão disto será exposta a seguir.

Suponha um sistema periódico, por exemplo um sólido cristalino, no qual se define uma célula unitária que se repete periodicamente no espaço. De acordo com o Teorema de Bloch [90], as funções de onda que são autoestados do Hamiltoniano deste sistema têm a forma

$$\phi_{ik}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{ik}(\vec{r}), \quad (2.25)$$

a função u_{ik} possui a periodicidade responsável pela translação da rede. Os vetores \vec{k} pertencem ao espaço recíproco e definem pontos na Zona de Brillouin. Expandindo $u_{ik}(\vec{r})$ em ondas planas temos

$$u_{ik}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}. \quad (2.26)$$

$c_{i\vec{G}}$ depende de \vec{k} , \vec{G} são vetores de translação da rede recíproca do cristal. As ondas planas escritas em função dos vetores \vec{G} forma uma base completa. Além disso elas são termos da série de Fourier para funções que têm periodicidade da rede cristalina.

Expandimos o potencial externo igualmente em ondas planas. No caso das equações de Kohn-Sham, o termo do potencial na equação (2.15) obtemos

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + \sum_{\vec{G}'} v_{\vec{G}'} e^{i\vec{G}'\cdot\vec{r}} \right] e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{G}} c_{i\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = \epsilon_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{G}} c_{i\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}. \quad (2.27)$$

Calculando o laplaciano e eliminando o fator $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$:

$$\sum_{\vec{G}} \frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 c_{i\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{G}'} c_{i\vec{G}} v_{\vec{G}'} e^{i(\vec{G}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} = \epsilon_i \sum_{\vec{G}} c_{i\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad (2.28)$$

substituindo $\vec{G}' = \vec{G}'' - \vec{G}$ e trocando os índices:

$$\sum_{\vec{G}} \frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 c_{i\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{G}'} \sum_{\vec{G}} c_{i\vec{G}'} v_{\vec{G}-\vec{G}'} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = \varepsilon_i \sum_{\vec{G}} c_{i\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}. \quad (2.29)$$

Usando a ortogonalidade das ondas planas, que obriga que os coeficientes de $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$ sejam os mesmo para cada valor de \vec{G} , de modo que a equação acima assume a forma

$$-\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 c_{i\vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} v_{\vec{G}-\vec{G}'} c_{i\vec{G}'} = \varepsilon_i c_{i\vec{G}}. \quad (2.30)$$

A equação (2.26) pode ser colocada na forma matricial

$$\sum_{\vec{G}} H_{\vec{G}\vec{G}'} c_{i\vec{G}'} = \varepsilon_i c_{i\vec{G}}. \quad (2.31)$$

A equação (2.27), é uma equação de autovalores na forma $HC = \varepsilon C$, sendo H a matriz a ser diagonalizada para obter os autovalores ε_i do sistema e C os coeficientes $c_{i\vec{G}}$ que determinam a funções de onda. Através do ciclo de auto-consistência, está diagonalização se repete várias vezes atualizando o potencial em cada interação, até atingir a convergência.

A base de ondas planas é infinita, assim como o número de vetores \vec{G} da rede recíproca. Para realizar cálculos práticos, é preciso truncar a base de ondas para que a dimensão de H seja finita e esta possa ser diagonalizada. O procedimento para truncamentos é feito por meio da escolha de uma energia máxima, chamada de energia de corte (E_{cutoff}) e incluir na base apenas as ondas planas que correspondam a energias menores que esse valor. A energia associada a uma onda plana com vetor de onda \vec{G} é $E = \frac{\hbar^2 |\vec{G}|^2}{2m}$. A energia de corte que define um valor máximo para o módulo do vetor de onda é

$$|\vec{G}_{mx}|^2 = \frac{2mE_{cutoff}}{\hbar^2}. \quad (2.32)$$

As ondas planas incluídas na base têm vetores de onda contidos em uma esfera de raio $|\vec{G}_{mx}|$ no espaço recíproco; portanto, o número de ondas planas é proporcional a $|\vec{G}_{mx}|^3$, que é proporcional a $(E_{cutoff})^{3/2}$. A escolha da energia de corte determina o tamanho

da matriz que precisa ser diagonalizada e também o custo computacional do cálculo.

Perceba que ao expandir o potencial de Kohn-Sham equação (2.15), é necessário usar um número maior de ondas planas do que para descrever autofunções [91]. Isso porque ao aparecer o termo $v_{\vec{G}-\vec{G}'}$ do potencial, o vetor $\vec{G} - \vec{G}'$ pode ter até o dobro de $|\vec{G}|$. Ocasionalmente, duplicar o módulo do vetor é o mesmo que quadruplicar a energia de corte e portanto, multiplicar por 8 o número de ondas planas na expansão.

2.6 Abordagem Computacional

Apresentaremos brevemente algumas características sobre o software Biovia Materials Studio. O Materials Studio é um software para simulação e modelagem de materiais. Ele foi desenvolvido e distribuído pela BIOVIA, uma empresa especializada em software de pesquisa para química computacional, bioinformática, simulação de dinâmica molecular e mecânica quântica. Mais informações em Biovia website (www.3dsbiovia.com/products/collaborative-science/biovia-materials-studio). Este software traz consigo diversos métodos para o cálculo de estrutura eletrônica. Dentre os métodos utilizados, escolhemos CASTEP e DMol³, com o objetivo de avaliar qual destes dois métodos nos oferece uma boa precisão, melhores resultados quando comparados com dados já publicados na literatura quanto a estrutura eletrônica desses materiais.

2.7 CASTEP e DMol³

CASTEP - Cambridge Sequential Total Energy Package[92]. Desenvolvido pelo Grupo de Matéria Condensada da Universidade de Cambridge, UK. Faz a mesma abordagem da equação de Kohn-Sham porém resolvendo por meio de bases de ondas planas[93]. As funções de onda são expandidas em um conjunto de ondas planas com condição de contorno periódicas[92]. A auto-consistência é usada diretamente para obter a minimização de energia, as funções de onda eletrônicas e correspondentes densidades de carga. Em particular, são implementados o gradiente conjugado[94] e esquema de densidades mistas[95, 96]. A base de onda plana é infinita, para realizar o cálculo prático, é necessário truncar a base

para que a dimensão da matriz H seja finita. O procedimento usado para esse truncamento se faz por meio da escolhas de uma energia máxima chamada energia de corte (E_{cutoff}), quanto maior o valor da energia de corte, mais uso de ondas planas é necessário para o cálculo e maior o custo computacional[97]. Informações mais detalhadas estão contidas no Apêndice.

DMol³ = DMol + DSolid. Unificação usada para abordar tanto moléculas quanto sólidos. DMol³[98, 99, 100] faz uso de funcionais LDA e GGA assim como CASTEP. Faz cálculos de auto-consistência com base na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Dmol3 usa funções de base numéricas. Na prática, a conversão de orbitais moleculares para orbitais atômicos se dá na forma $\psi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \chi_{\mu}$, em que $C_{i\mu}$ é coeficiente de expansão dos orbitais moleculares. Aplicando a equação (2.15), o Hamiltoniano passa a ser escrito como

$$H_{\mu\nu} = \left\langle \chi_{\mu}(\vec{r}) \left| -\frac{\nabla^2}{2} - V_N + V_e + \mu_{xc}\rho(\vec{r}) \right| \chi_{\nu}(\vec{r}) \right\rangle, \quad (2.33)$$

χ_{μ} são funções dadas numericamente como valores em uma malha esférica-polar centrada no átomo. A porção angular de cada função é o harmônico esférico apropriado $Y_{lm}(\theta, \phi)$. A parte radial $R(\vec{r})$ é obtida resolvendo as equações DFT atômicas numericamente. Cada função corresponde a um orbital atômico. Também possui um conjunto de bases numéricas, cada base é uma autofunção do Hamiltoniano de Kohn-Sham que são confinados dentro de um raio de corte (r_c), apropriado para um determinado nível de qualidade dos cálculos. Esta é uma característica importante do conjunto de bases numéricas que pode levar a cálculos muito mais rápidos. Para sistemas de estado sólido, o DMol³ utiliza o chamado potencial de confinamento, que garante a localização estrita do conjunto de bases dentro de um raio de corte. A otimização de geometria é eficiente, mesmo com pequenos valores de corte. Como o Hamiltoniano H depende do termo $C_{i\mu}$, o processo é resolvido por uma técnica alternativa usada da seguinte maneira: Inicialmente é escolhido um conjunto de $C_{i\mu}$, a partir dele é construído um conjunto de orbitais moleculares da função ψ_i que depende de $C_{i\mu}$, constrói a densidade eletrônica ρ , usa a densidade eletrônica nos potenciais eletrônicos e energia de troca-correlação, após o processo é construído o Hamiltoniano que será diagonalizado para encontrar um novo conjunto $C_{i\mu}$, que por sua vez cria um novo ψ_i e um novo ρ . Se

esta nova densidade for igual a anterior ($\rho^{novo} = \rho^{velho}$), então o programa calcula a energia total na equação (2.16). Caso as densidade sejam diferentes, o programa retorna ao passo anterior onde irá construir uma densidade ρ .

Nesta tese, com os métodos CASTEP e Dmol³, calculamos o *bandgap* e densidade de estados. Analisamos a acurácia dos funcionais LDA e GGA para descrever o sistema do nosso trabalho. Para o CASTEP usamos PBE, RPBE e PW91 para funcionais GGA, bem como CA-PZ para LDA. A análise DMol³, por sua vez, também usa PBE, RPBE e PW91 para GGA. PWC e VWN para LDA [75, 101, 77]. Em ambos CASTEP e DMol³ fizemos otimização das estruturas para depois iniciar o cálculo de energia. Utilizamos dados iguais no processo de configuração no programa como: Valor da quantidades de interações eletrônicas "600 meV", valor de energia cinética de corte "450 eV", valores dos pontos k "1x1x9" indicam a direção de crescimento de nossa estrutura por um processo que envolve replicar sua célula unitária, onde irão atuar as condições de contorno periódicas [1]. Para a convergência, também usamos qualidade "fina" com valor de energia da ordem de $10^{-6} eV/atom$, tolerância do ciclo de auto consistente SCF "fine" da ordem de $10^{-6} eV/atom$.

2.8 Siesta

Para determinar a estabilidade estrutural de carbinas envoltos em PGNT (a sigla para o conjunto é $C_n@PGNT$), e suas propriedades eletrônicas, realizamos um estudo numérico sistemático usando cálculos DFT implementados no código SIESTA [102]. Os orbitais de Kohn-Sham foram expandidos em um conjunto de base double- ζ composto de orbitais pseudoatômicos numéricos de alcance finito realçados com orbitais de polarização [103]. Um deslocamento de energia de confinamento atômico comum de 0,01Ry foi usado para definir o raio de corte da função de base, enquanto a espessura da grade do espaço real foi determinada por um *meshcutoff* de 300Ry. Para o potencial de troca e correlação, usamos a aproximação de gradiente generalizado (GGA) [104] esse funcional foi usado com base no esquema de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [104, 105]. Os pseudopotenciais foram modelados dentro do esquema Troullier-Martins de norma conservativa [103] na forma fatorada

de Kleinman-Bylander [106]. As integrações da zona Brillouin foram realizadas usando uma grade Monkhorst–Pack de $1 \times 1 \times 9$ pontos k para otimizações estruturais. Para os cálculos de energia total relativa e transferência de carga, uma grade de $1 \times 1 \times 90$ foi empregada para obter uma boa descrição dos níveis de energia e densidade de carga.

PGNTs foram formados enrolando uma monocamada PG ao longo do vetor quiral definido como $C_h = a_1n + a_2m$. Digno de nota é que o arranjo dos átomos de carbono nas terminações de PGNTs não pode ser denotado como zigzag ou armchair como nos nanotubos de carbono convencionais [42]. PGNTs apresentam duas subdivisões para as estruturas de notação semelhantes a *armchair* e *zigzag*. Os PGNTs estudados aqui foram (4,4), (5,5), (6,6), (7,0), (8,0) e (9,0). As estruturas do tipo (n, n) têm duas formas, a saber α -*armchair* e β -*armchair* [42]. Condições periódicas de contorno foram impostas com vetores de rede perpendiculares a_x e a_y grandes o suficiente ($\sim 40\text{\AA}$) para simulação a vácuo, evitando interações entre imagens periódicas. Uma vez que os vetores de translação ($|\vec{T}|$) da *armchair* e dos PGNTs em *zigzag* são $5,14\text{\AA}$ e $3,63\text{\AA}$, respectivamente, e as cadeias de carbono têm comprimentos de ligação C - C variando de $1,35$ (para ligação simples) a $1,25$ (para ligação tripla), encapsulamos cadeias de carbono lineares com 4 e 6 átomos para melhor acomodá-los dentro das nossas células unitárias de PGNTs. *Armchair* PNGTs foram construídos para ter uma única célula unitária ($a_z = |\vec{T}|^{ac} = 5,14\text{\AA}$) enquanto PGNTs em *zigzag* têm duas células unitárias ($a_z = 2 \times |\vec{T}|^{zz} = 7,26\text{\AA}$). $C_n @$ PGNTs foram totalmente relaxados até que o componente de força máxima em cada átomo fosse inferior a $0,03\text{eV} / \text{\AA}$. Para cada relaxamento estrutural, os limites de convergência de campo autoconsistente para a energia eletrônica total foram fixados em 10^{-4}eV com uma temperatura eletrônica de 50meV . Estruturas otimizadas de $C_n @$ PGNTs para α -PGNTs de *armchair*, β -PGNTs de *poltrona* e PGNTs em *zigzag* são representadas na Figura 1.9.

CAPÍTULO 3

Resultados e Análises

Nossos cálculos foram feitos utilizando as seguintes estruturas: MoS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , WS_2 , WSe_2 e WTe_2 . Nosso interesse é escolher qual método nos oferece melhor acurácia ou menor custo computacional. Iremos analisar nossos resultados os comparando com alguns dos obtidos de outras literaturas, afim de escolher dentre os métodos adotados, qual será usado em futuros estudos. Também iremos analisar sobre nosso outro trabalho relacionado ao encapsulamento de cadeias de carbono em nanotubos de pentagrafeno.

3.1 Análise CASTEP e DMol³ para Nanotubos DMTs

Como podemos observar na 3.1, através dos métodos escolhidos para trabalho, temos uma boa aproximação entre CASTEP e DMol³ para o nanotubo de MoS_2 . Ambos apresentam a mesma configuração nas bandas de valência, no entanto, CASTEP mostra uma banda de condução bem preenchida. Os dois métodos apresentaram boa acurácia, exibem gap indireto para o Nanotubo *Armchair* $\text{MoS}_2(6,6)$, o qual iremos nos referir como (NTAC) e *bandgap* direto para o Nanotubo *Zigzag* $\text{MoS}_2(10,0)$, que chamaremos de (NTZZ). Vale ressaltar que o gap para a densidade de estados exibido com DMol³, acompanham o *bandgap* revelado para NTAC e NTZZ. O mesmo vale para o CASTEP que também descrevem bem o *bandgap* para NTAC e NTZZ, no entanto, a DOS aparece dessa forma devido a quantidade de pontos k utilizados. Provavelmente a quantidade de pontos usados para o CASTEP

deveriam ser maiores, podendo assim exibir de forma mais clara o *bandgap* para a DOS. Tanto *bandgap* quanto DOS são equivalentes entre CASTEP e DMol³. Iremos comparar estes resultados obtidos por nós, com os de outro trabalho adotado como base, que apresenta os seguintes valores para NTAC: MoS₂ (0.24eV), MoSe₂ (0.03eV), WS₂ (0.44eV), e WSe₂ (0.25eV). Para NTZZ: MoS₂ (0.36eV), MoSe₂ (0.15eV), WS₂ (0.58eV) e WSe₂ (0.38eV). Estes dados foram retirados do artigo (*Thermoelectric properties of transition metal dichalcogenides: from monolayers to nanotubes*)[107]. Fizemos tabelas contendo os dados de cada *bandgap* obtido através dos métodos CASTEP e DMol³ com seus respectivos funcionais LDA e GGA.

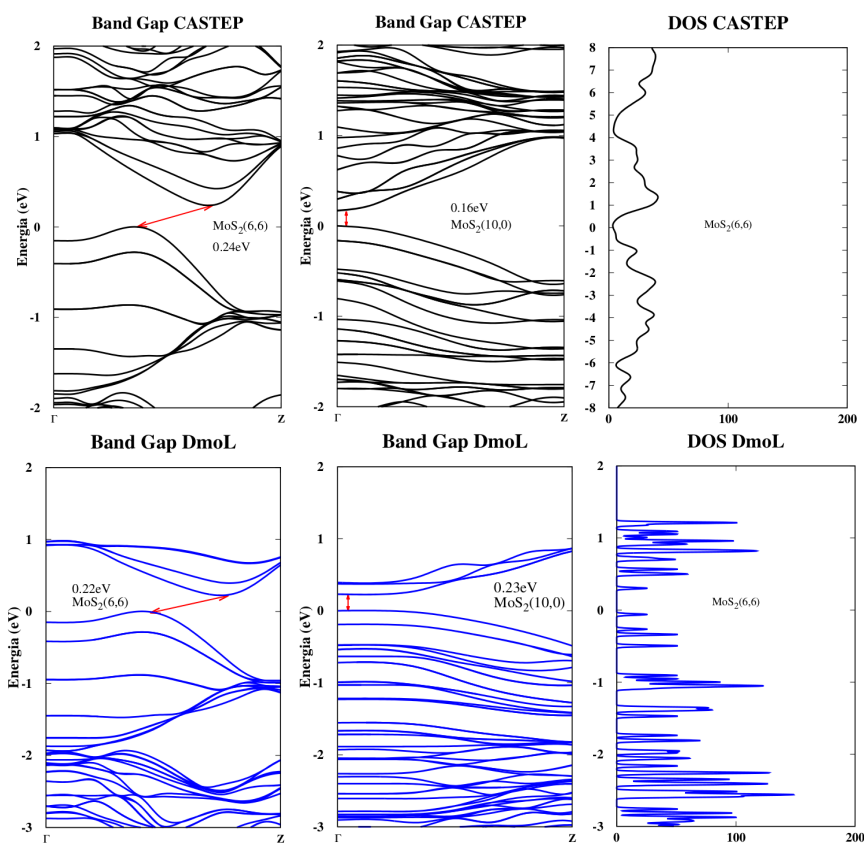


Figura 3.1: Estrutura de bandas e densidade de estados para nanotubos MoS₂ *armchair* e *zigzag*. A imagem acima, em preto, são os resultados obtidos com CASTEP. A imagem abaixo, em azul, resultados obtidos com DMol³. Observe que para método CASTEP, o gráfico da densidade de estados não se mostra tão visível quanto a densidade de estados apresentada pelo método DMol³.

Sistema	Método	Funcional	α -NTAC	α -NTZZ	Exp.layer
<i>MoS₂</i>	LDA	(CA-PZ)	0.24eV	0.16eV	1.86-1.9eV ^(1')
<i>MoSe₂</i>	LDA	(CA-PZ)	0.15eV	0.10eV	1.56-1.58eV ^(2')
<i>MoTe₂</i>	LDA	(CA-PZ)	zerogap	zero gap	
<i>WS₂</i>	LDA	(CA-PZ)	0.38eV	0.37eV	1.98-2.05eV ^(3')
<i>WSe₂</i>	LDA	(CA-PZ)	0.27eV	0.31eV	1.60-1.65eV ^(4')
<i>WTe₂</i>	LDA	(CA-PZ)	zero gap	zero gap	
<i>MoS₂</i>	GGA	PBE	0.20eV	0.16eV	1.86-1.9eV
<i>MoSe₂</i>	GGA	PBE	0.16eV	0.11eV	1.56-1.58eV
<i>MoTe₂</i>	GGA	PBE	zero gap	zero gap	
<i>WS₂</i>	GGA	PBE	0.30eV	0.39eV	1.98-2.05eV
<i>WSe₂</i>	GGA	PBE	0.25eV	0.33eV	1.60-1.65eV
<i>WTe₂</i>	GGA	PBE	zero gap	zero gap	
<i>MoS₂</i>	GGA	RPBE	0.18eV	0.17eV	1.86-1.9eV
<i>MoSe₂</i>	GGA	RPBE	0.22eV	0.12eV	1.56-1.58eV
<i>MoTe₂</i>	GGA	RPBE	zero gap	zero gap	
<i>WS₂</i>	GGA	RPBE	0.25eV	0.40eV	1.98-2.05eV
<i>WSe₂</i>	GGA	RPBE	0.25eV	0.32eV	1.56-1.58eV
<i>WTe₂</i>	GGA	RPBE	zero gap	zero gap	
<i>MoS₂</i>	GGA	PW91	0.20eV	0.16eV	1.86-1.9eV
<i>MoSe₂</i>	GGA	PW91	0.20eV	0.16eV	1.56-1.58eV
<i>MoTe₂</i>	GGA	PW91	zero gap	zero gap	
<i>WS₂</i>	GGA	PW91	0.25eV	0.32eV	1.98-2.05eV
<i>WSe₂</i>	GGA	PW91	0.30eV	0.38eV	1.56-1.58eV
<i>WTe₂</i>	GGA	PW91	zero gap	zero gap	

Tabela 3.1: Valores do gap de energia calculado com CASTEP, α = gap de energia. Resultados experimentais para monocamadas de DMTs: (1') *MoS₂* [6] [7], (2') *MoSe₂* [8] [9] [10], (3') *WS₂* [11] [12] [13] [14], (4') *WSe₂* [9] [12] [15] [16]

Em nossas tabelas encontram-se os valores do *bandgap* de energia e respectivos funcionais LDA e GGA usados para realização do cálculo. Também constam dados experimentais para monocamadas de DMTs. Quero deixar claro que o *bandgap* de nanotubos se torna menor que o de uma monocamada devido sua própria geometria e tamanho de diâmetro. Nanotubos possuem essa capacidade de alterar seu *bandgap* conforme o diâmetro. Consequentemente se fizer um nanotubo com diâmetro maior, seu *bandgap* irá ficar o mais próximo dos resultados experimentais em nossas tabelas. Vale ressaltar que *MoTe₂* e *WTe₂* possuem *bandgap* nulo. Quanto aos funcionais LDA e GGA, temos uma pequena observação:

Sistema	Método	Funcional	α-NTAC	α-NTZZ	Exp.layer
<i>MoS₂</i>	LDA	PWC	0.22eV	0.23eV	1.86-1.9eV
<i>MoSe₂</i>	LDA	PWC	0.10eV	0.90eV	1.56-1.58eV
<i>MoTe₂</i>	LDA	PWC	zero gap	zero gap	
<i>WS₂</i>	LDA	PWC	0.28eV	0.32eV	1.98-2.05eV
<i>WSe₂</i>	LDA	PWC	0.17eV	0.24eV	1.56-1.58eV
<i>WTe₂</i>	LDA	PWC	zero gap	zero gap	
<i>MoS₂</i>	LDA	VWN	0.22eV	0.18eV	1.86-1.9eV
<i>MoSe₂</i>	LDA	VWN	0.10eV	0.10eV	1.56-1.58eV
<i>MoTe₂</i>	LDA	VWN	zero gap	zero gap	
<i>WS₂</i>	LDA	VWN	0.28eV	0.32eV	1.98-2.05eV
<i>WSe₂</i>	LDA	VWN	0.17eV	0.24eV	1.56-1.58eV
<i>WTe₂</i>	LDA	VWN	zero gap	zero gap	
<i>MoS₂</i>	GGA	PBE	0.24eV	0.23eV	1.86-1.9eV
<i>MoSe₂</i>	GGA	PBE	0.12eV	0.11eV	1.56-1.58eV
<i>MoTe₂</i>	GGA	PBE	zero gap	zero gap	
<i>WS₂</i>	GGA	PBE	0.31eV	0.34eV	1.98-2.05eV
<i>WSe₂</i>	GGA	PBE	0.19eV	0.25eV	1.56-1.58eV
<i>WTe₂</i>	GGA	PBE	zero gap	zero gap	
<i>MoS₂</i>	GGA	RPBE	0.70eV	0.20eV	1.86-1.9eV
<i>MoSe₂</i>	GGA	RPBE	0.12eV	0.12eV	1.56-1.58eV
<i>MoTe₂</i>	GGA	RPBE	zero gap	zero gap	
<i>WS₂</i>	GGA	RPBE	0.32eV	0.35eV	1.98-2.05eV
<i>WSe₂</i>	GGA	RPBE	0.19eV	0.26eV	1.56-1.58eV
<i>WTe₂</i>	GGA	RPBE	zero gap	zero gap	
<i>MoS₂</i>	GGA	PW91	0.70eV	0.20eV	1.86-1.9eV
<i>MoSe₂</i>	GGA	PW91	0.12eV	0.12eV	1.56-1.58eV
<i>MoTe₂</i>	GGA	PW91	zero gap	zero gap	
<i>WS₂</i>	GGA	PW91	0.32eV	0.35eV	1.98-2.05eV
<i>WSe₂</i>	GGA	PW91	0.19eV	0.26eV	1.56-1.58eV
<i>WTe₂</i>	GGA	PW91	zero gap	zero gap	

Tabela 3.2: Gap de energias calculados com DMol³.

O LDA resulta em uma descrição realista da estrutura atômica, propriedades elásticas e vibracionais para uma ampla gama de sistemas. No entanto, o LDA geralmente não é preciso o suficiente para descrever a energia das reações químicas (aquecedores de reação e barreiras de energia de ativação), levando a uma superestimativa das energias de ligação de moléculas e sólidos em particular [108, 109, 110]. Aproximações generalizadas de gradientes (GGA) superaram tais deficiências em uma extensão considerável [111, 75, 112]. Correções corrigidas por gradiente ou GGA dependem da densidade local, bem como da variação espacial da densidade. Computacionalmente, eles são tão simples de usar quanto o LDA. Por outro lado, está ficando cada vez mais claro que tais funções do GGA ainda são muito limitadas para fornecer não apenas uma melhoria consistente sobre o LDA.

Otimização de geometria e cálculo de energia feitos no CASTEP levaram muitas horas para otimização de geometria e mais tempo para realizar o cálculo de energia. Algo variando entre 1 ou 2 semanas para otimizar a geometria, as vezes levando mais tempo quando elevamos o rigor dos critérios de convergência no cálculo. Um fato importante que devemos levar em conta é que CASTEP usa ondas planas, o que faz com que o cálculo leve mais tempo devido o valor da energia de corte utilizada. Para o caso DMol³, levamos menos tempo em comparação com CASTEP para a mesma estrutura (uma vez que o processo não é feito por ondas planas, mas sim por bases numéricas). Por questões de comparação fizemos uma tabela para observar qual dos dois métodos utilizados tem melhor aproximação com os resultados da literatura, encontrado na Tabela 3.3. Vale salientar que os resultados da literatura foram obtidos com o funcional LDA, pois foi confirmado que são melhores para essas estruturas que envolvem metais.

Podemos observar que para NTAC, o CASTEP apresenta uma boa aproximação, obtivemos poucas diferenças entre CASTEP e DMol³, ambos apresentam uma ótima aproximação com relação aos dados que informamos na literatura. Os dados que usamos como referências foram calculados pelo Quantum Espresso[113], usando LDA. Para nanotubos zigzag observamos que apresentam variações entre eles. Como podemos ver, para o caso ZZNT MoS₂, ambos CASTEP e DMol³ apresentam valores próximos. Estes testes foram comparados com LDA com funções locais de base PWC e VWN [114, 77] para Dmol³ e CA-

NTAC	Literatura	CASTEP	DMol³	Erro-CASTEP	Erro-DMol³
<i>MoS₂</i>	0.24eV	0.24eV	0.22eV	0.0eV	0.02eV
<i>MoSe₂</i>	0.03eV	0.15eV	0.10eV	0.12eV	0.07eV
<i>WS₂</i>	0.44eV	0.38eV	0.28eV	0.06eV	0.16eV
<i>WSe₂</i>	0.25eV	0.27eV	0.17eV	0.02eV	0.08eV
NTZZ	Literatura	CASTEP	DMol³	Erro-CASTEP	Erro-DMol³
<i>MoS₂</i>	0.36eV	0.16eV	0.23eV	0.20eV	0.13eV
<i>MoSe₂</i>	0.15eV	0.10eV	0.90eV	0.05eV	0.85eV
<i>WS₂</i>	0.58eV	0.37eV	0.32eV	0.27eV	0.26eV
<i>WSe₂</i>	0.38eV	0.31eV	0.24eV	0.07eV	0.14eV

Tabela 3.3: Aproximações entre CASTEP e DMol³ a partir dos resultados obtidos para nanotubos

PZ (Ceperly e Alder)[79] para CASTEP. Enquanto que para o funcional GGA, as funções de base usadas para DMol³ e CASTEP foram PBE, RPBE, PW91 [75, 101, 77]. Dentre estes funcionais, o que mais se aproximou da literatura foi o funcional GGA PBE para ambos NTAC e NTZZ calculados pelo DMol³. Estes funcionais atuam no termo de troca correlação tanto para LDA equação (2.17) quanto para GGA equação (20). A diferença está nos tipos de bases implementadas nos funcionais que foram utilizadas pelo CASTEP e DMol³.

3.2 Análise de Nanotubos de Pentagrafeno e Cadeias de Carbono

Para o caso das nossas carbinas encapsuladas em nanotubos de PG, começamos nossa discussão apresentando a estabilidade energética das estruturas compostas $C_n @ PGNTs$. Estimamos sua estabilidade energética calculando as energias de ligação de acordo com $E_b = E_{PGNT+C_n} - (E_{PGNT} + E_{C_n})$, e empregando correções BSSE [115], o cálculo de energia de ligação nos proporciona identificar qual estrutura tem estabilidade. Quando o valor da energia E_b for negativo, temos estruturas estáveis. Nesta equação, E_b , E_{PGNT+C_n} , E_{PGNT} e E_{C_n} são as energias totais para $C_n @ PGNTs$ (nomenclatura utilizada para identificar que há uma outra estrutura confinada ao nanotubo PG ou PGNT), o nanotubo isolado e carbina isolada, respectivamente. Os valores E_B calculados são apresentados na Figura

3.2. Nesta figura, pode-se observar que $C_4@(4,4)\alpha$ -PGNT e $C_4@(4,4)\beta$ -PGNT têm as energias de formação mais altas (e positivas) enquanto todos os outros C_n sistemas @ PGNT apresentaram energias de formação negativas. Isso significa que os sistemas com E_B negativo são mais favoráveis energeticamente para serem formados e podem apresentar maior estabilidade estrutural. (4,4)-PGNTs têm os diâmetros menores entre as estruturas estudadas aqui, o que aumenta substancialmente as interações entre a parede do nanotubo e o carbono confinado. O diâmetro ideal para encapsulamento em cadeia em PGNTs é $\sim 7\text{\AA}$, uma vez que $C_6@(7,0)$ - PGNT apresentou a menor energia de ligação.

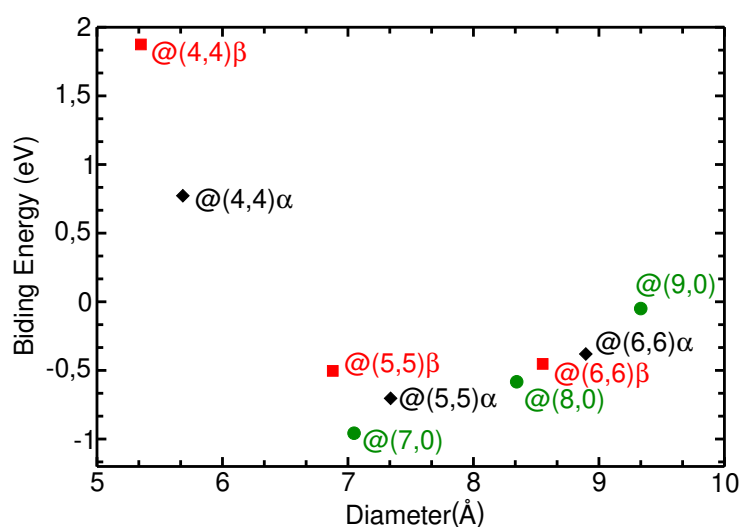


Figura 3.2: Energia de ligação do sistema $C_n@NTsPG$ x Diâmetro. quadrado vermelho, diamante preto e círculo verde representam $\beta - C_4@(n,n)$, $\alpha - C_4@(n,n)$, and $C_6@(n,0)$, respectivamente.

Cadeias de carbono inseridas em CNTs convencionais apresentam, sob alto confinamento, mudanças substanciais em suas propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais [72, 65]. Para fins de comparação, obtivemos as mudanças na alternância do comprimento da ligação (BLA) — a diferença entre o comprimento da ligação mais longo (C - C) e mais curto (C \equiv C) na cadeia de carbono em sua forma poliina — em função do diâmetro do tubo hospedeiro, conforme ilustrado na Figura 3.3 (a). A Figura 3.3 (b) mostra a carga líquida calculada, pela análise da população de Mulliken [116], nas cadeias encapsuladas. Na Figura 3.3 (a) pode-se observar que, embora a carbina com característica C_4 dentro de $(4,4)\beta$ -PGNT apresentem menor valor de BLA (cerca de $0,05\text{\AA}$), todos aqueles *armchair*

@(n,n)- PGNTs são observadas para estabilizar as cadeias de carbono em sua forma cumulena (BLA igual a zero), onde todos os comprimentos de ligação C - C são semelhantes. Por outro lado, todos os C_6 com carbinas no interior de @($n,0$) - PGNTs são estabilizados em sua forma poliina (BLA diferente de zero) com ligeira dependência do diâmetro do tubo. Os resultados na Figura 3.3 (b) revelam que quanto menor o diâmetro do PGNT, maior é o valor líquido da carga nas cadeias, especialmente para (4,4) β -PGNT, que transfere um valor de $0,12e^-$ a C_4 . Esses resultados sugerem que a diminuição do diâmetro do tubo (ou o aumento do confinamento da cadeia) é a razão para o aumento perceptível no rearranjo de carga.

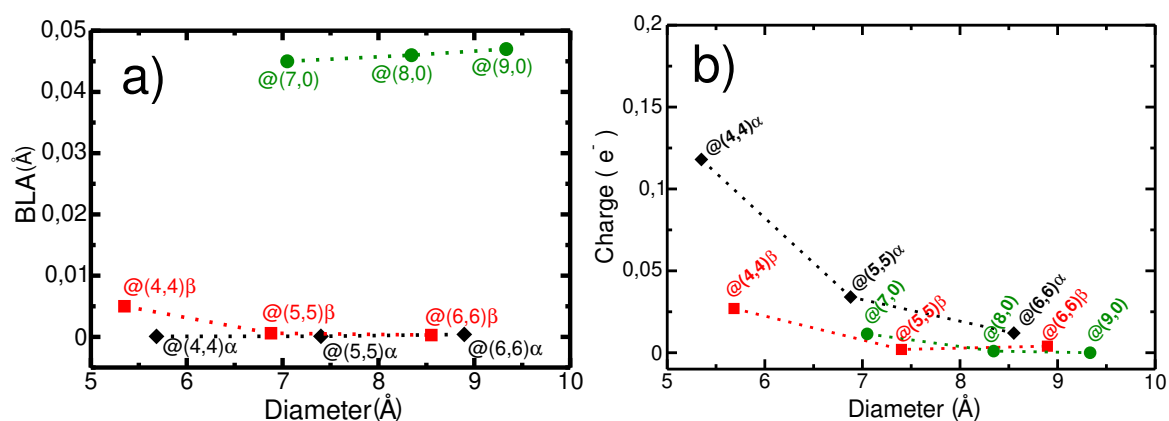


Figura 3.3: (a) Bond length alternation (BLA) and (b) Mulliken charge population of encapsulated C_n species as a function of PGNT diameter.

A interação entre a confinamento da carbinas e o rearranjo da carga também ocorreu para o encapsulamento das cadeias de carbono no CNTS convencional [72, 65, 64]. Deve-se notar que nenhuma carga líquida significativa foi encontrada nas cadeias C_6 encapsuladas em zigzag ($n,0$)-PGNTs, preservando valores BLA diferentes de zero. Este resultado difere daqueles relatados anteriormente para o encapsulamento de cadeias de carbono em CNTs convencionais [64]. Estudos anteriores mostraram que o encapsulamento de cadeias de carbono 1D em CNTs leva a uma transferência de carga significativa do nanotubo hospedeiro para as cadeias [64, 72]. Conseqüentemente, este processo de transferência de carga reduziu o BLA das cadeias de carbono inseridas em CNTs [64].

Agora apresentamos as estruturas de banda eletrônica (3.4 - 3.6) e a densidade de

estados projetada correspondente (PDOS) (3.7) para os PGNTs sistemas isolados e $C_n @$ PGNTs. As linhas tracejadas vermelhas representam o nível Fermi. Todos os PGNTs α -*armchair* estudados aqui têm um *bandgap* indireto do interior da zona de Brillouin ao ponto Γ . Não foi observada dependência significativa do diâmetro para os valores de *bandgap*, que variaram de 2,47 a 2,56 eV. Contrariamente, os PGNTs *armchair* β têm um *bandgap* direto de Γ a Z ponto na zona de Brillouin, para $@(4,4)$, exceto para $(5,5)\beta$ e $(6,6)\beta$, que é indireto de Γ para Z ponto.

Curiosamente, os PGNTs β têm uma dependência clara do diâmetro dos valores de *bandgap* que variam de 1,00 eV, para $\beta - (4,4)$ para 1,41 eV, para $\beta - (6,6)$ sem carбина, ainda sendo significativamente menor do que os valores de *bandgap* observados para α -PGNTs. Esta redução do *bandgap* de β -PGNTs pode estar relacionada à maior presença de átomos de carbono no núcleo interno de β -PGNTs *armchair* (ver Figura 1.9 (b)). Na Figura 3.5, mostramos a estrutura de bandas dos sistemas $C_n @$ PGNTs representados na Figura 1.9. Como tendência geral, as estruturas da banda PGNTs são mantidas quase inalteradas após o encapsulamento de carbinas (exceto para $C_4 @ (6,6)\beta$). Essa sobreposição entre os valores de *bandgap* indica interações orbitais fracas entre a parede PGNT e a carбина. O tubo $(4,4)\beta$ possui o menor diâmetro interno (d_{in}) entre os casos, o que rendeu a maior interação obtida aqui entre o PGNT e a cadeia inserida.

Na Tabela 3.4, resumimos a interação entre os *bandgaps* calculados e os diâmetros interno e externo d_{out} PGNT. Embora os valores de *bandgap* ainda sejam mantidos no encapsulamento da cadeia de carbono, pode-se notar um claro deslocamento dos níveis de bandas e o surgimento de bandas planas relacionadas à presença de carbynes. Vale ressaltar que o encapsulamento carbinas nos *zigzag* $(n,0)$ PGNTs apresenta configurações semelhantes, conforme mostrado na Figura 3.6.

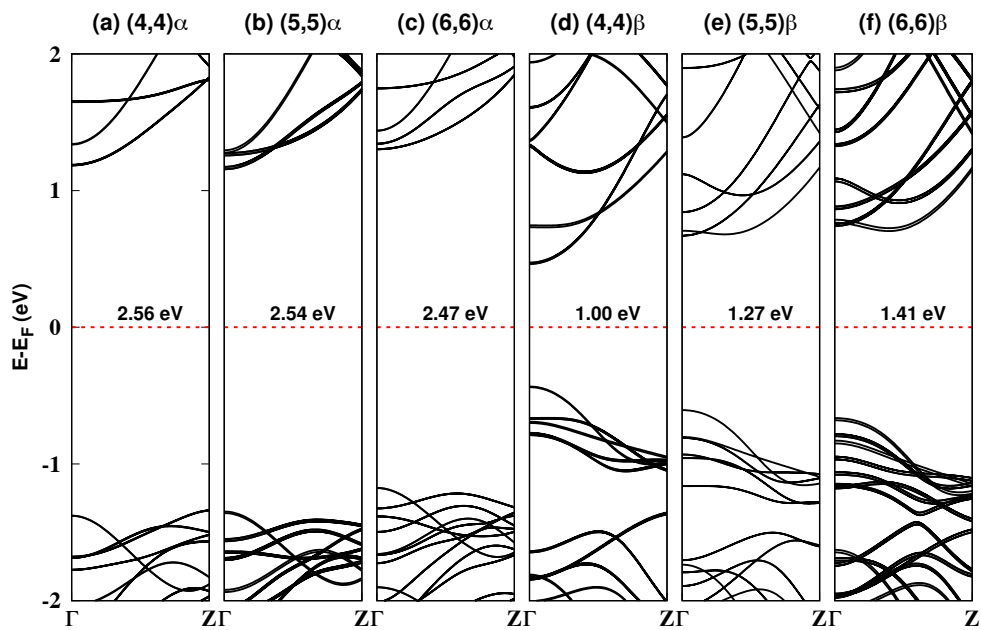


Figura 3.4: Estrutura de bandas para sistemas *armchair* α -PGNT (a-c) e β -PGNT (d-f) casos sem carbinas.

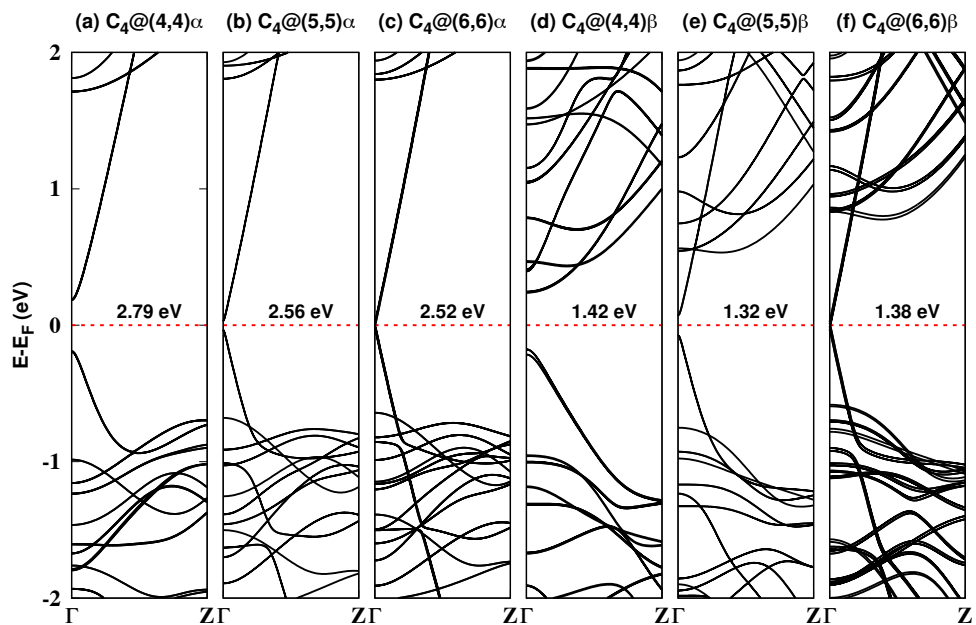


Figura 3.5: Estrutura de bandas para sistemas $C_4\alpha$ -PGNT (a-c) e $C_4\beta$ -PGNT (d-f) casos com carbinas.

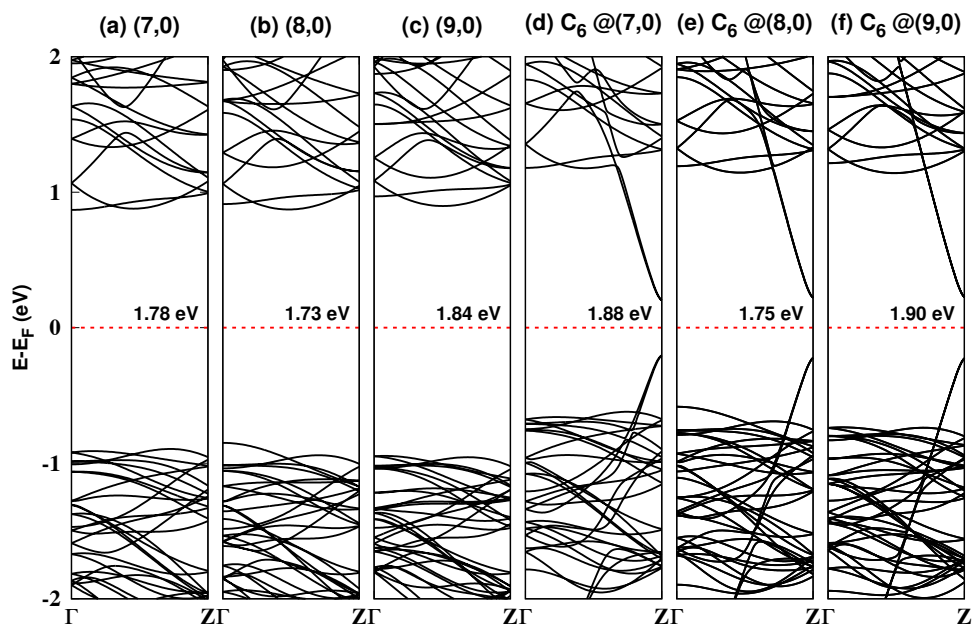


Figura 3.6: Estrutura de bandas para os compostos sem carbinas $PGNT(n,0)$ (a-c) e com carbinas $C_n@(n,0)PGNT$ (d-f).

Tabela 3.4: Correlação entre os diâmetros e valores de *bandgap* para os nanotubos isolados (PGNT) e com carbinas $C_n@PGNT$. d_{in} and d_{ext} são os diâmetros internos e externos. A ultima coluna é o valor do *bandgap* para as carbinas dentro dos nanotubos.

(n,m)	d_{in} Å	d_{out} Å	PGNT Gap	$C_n@PGNT$ Gap	Gap carbinas
$(4,4)_\alpha$	5.68	7.78	2.56 eV	2.79 eV	0.20 eV
$(5,5)_\alpha$	7.39	9.81	2.54 eV	2.56 eV	0.01 eV
$(6,6)_\alpha$	8.89	11.10	2.47 eV	2.52 eV	0.00 eV
$(4,4)_\beta$	5.34	8.06	1.00 eV	1.42 eV	0.25 eV
$(5,5)_\beta$	6.87	9.94	1.27 eV	1.32 eV	0.01 eV
$(6,6)_\beta$	8.55	11.20	1.41 eV	1.38 eV	0.00 eV
(7,0)	7.04	9.29	1.78 eV	1.88 eV	0.25 eV
(8,0)	8.34	10.67	1.73 eV	1.75 eV	0.28 eV
(9,0)	9.33	11.62	1.84 eV	1.90 eV	0.29 eV

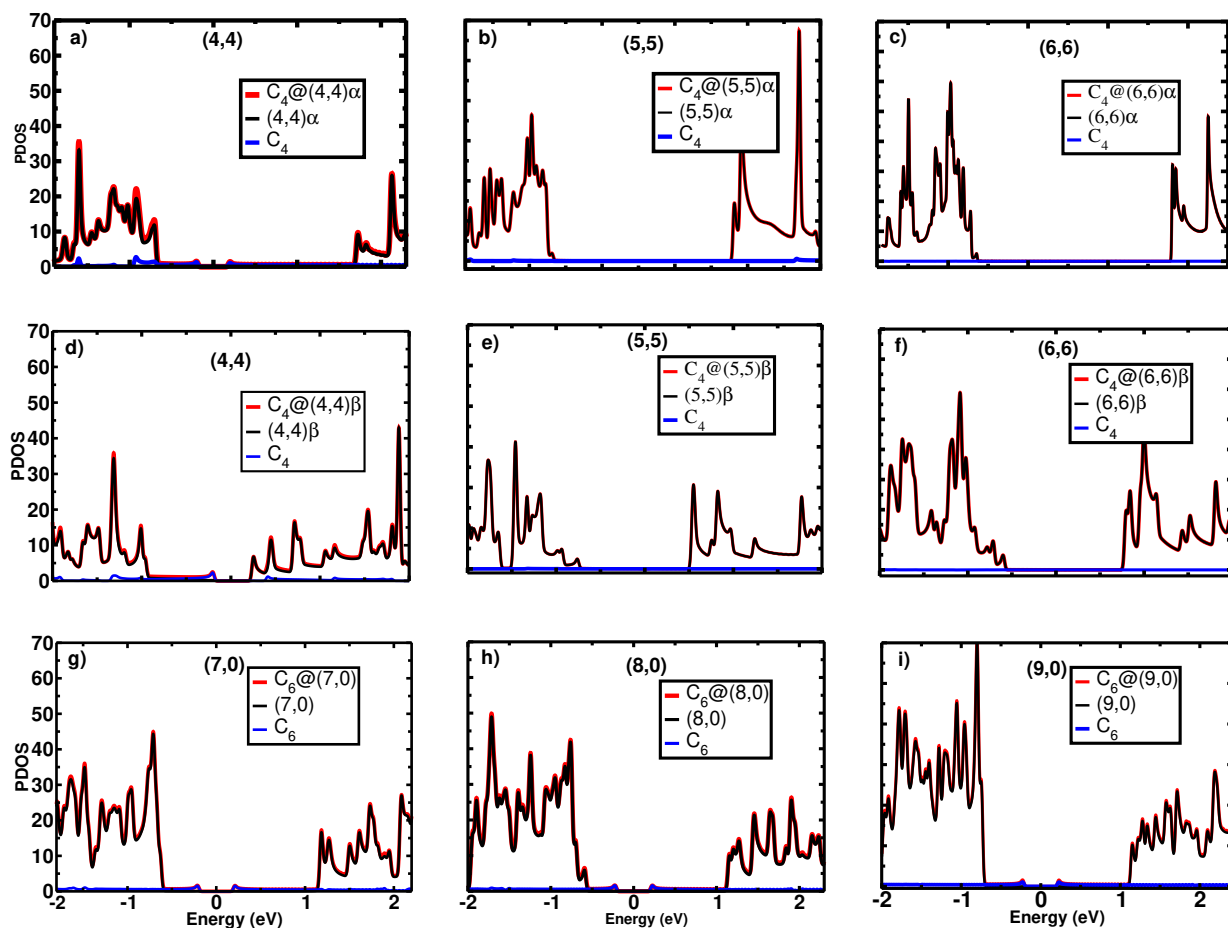


Figura 3.7: *Partial density of states* (PDOS), para ilustrar os valores dos correspondentes *bandgap* nas figuras 3.4-3.6. As linhas vermelhas, pretas e azuis correspondem a PDOS do composto $C_n@PGNT$, dos nanotubos isolados PGNT e carbinas isoladas.

CAPÍTULO 4

Conclusão e Perspectivas

Até aqui, todos os nossos testes nos serviram para compreender o funcionamento dos métodos CASTEP e DMol³, qual melhor funcional a ser usado para trabalhos futuros, o máximo de aproximação que seus resultados têm ao serem comparados com dados obtidos por outro método. Observamos também o *gap* de energia no que diz respeito a banda de valência e de condução e densidade de estados. O motivo pelo qual CASTEP tem um custo computacional muito elevado, enquanto que DMol³ não precisa ter um custo tão alto. Provavelmente ao escolher um certo valor para a energia de corte usada pelo CASTEP, possa reduzir o tempo de cálculo. Essas medidas escolhidas aqui podem nos proporcionar melhores resultados, tais como valores de energia adotados e quantidades de pontos k, quero levantar a seguinte observação: **Para os pontos K que forem utilizar seja no CASTEP ou Dmol³; para CASTEP recomendo utilizar um valor de 20 ou até mesmo 30 pontos k. Como CASTEP trabalha com ondas planas, vc pode utilizar esse valores de até 30 pontos k para suas estruturas. Em caso de uso do DMol³, recomendo utilizar mais pontos como 50 ou acima. Pois esses valores ajudam a descrever melhor o bandgap e também a DOS ou PDOS. O *bandgap* encontrado por meio do CASTEP e DMol³ quando comparados com artigo adotado como base nos mostrou que as estruturas que tomamos como objeto de estudo apresentaram características de materiais semicondutores. Por fim, não definimos um método escolhido para seguir com nossas perspectivas. Pois podemos melhorar a configuração do módulo CASTEP para um menor custo computacional e bons**

resultados. Mas caso escolher o módulo DMol³, recomendo aumentar a quantidade de pontos k. Ambos os módulos com funcional GGA, apresentaram boa acurácia. Mas para estudos de materiais como DMTs, recomenda-se utilizar o LDA por ter melhor aproximação para esses composto metálicos, Para outros tipos de estruturas, recomendo utilizar GGA.

Realizamos cálculos DFT para investigar as propriedades eletrônicas e estruturais de cadeias lineares de carbono (*carbinas/carbynes*) encapsuladas em nanotubos de grafeno em *armchair* e *zigzag*. Os resultados revelaram que $C_4@(4,4)\alpha$ -PGNT e $C_4@(4,4)\beta$ -PGNT têm as energias de formação mais altas (e positivas), enquanto todos os outros sistemas $C_n@$ PGNT apresentados energias de formação negativa. As energias de formação negativa tendem a mostrar maior estabilidade estrutural. (4,4) - PGNTs tem o menor diâmetro entre as estruturas aqui estudadas, o que aumenta substancialmente as interações entre a parede do nanotubo e a carбина confinado. O diâmetro ideal para encapsulamento de cadeia em PGNTs é $\sim 7 \text{ \AA}$, uma vez que $C_6@(7,0)$ - PGNT apresentou a menor energia de ligação. Embora as cadeias C_4 dentro de $(4,4)\beta$ -PGNT apresentem menor valor de BLA (cerca de $0,05 \text{ \AA}$), observou-se que todos os sistemas $@(n,n)$ - PGNTs estabilizam o cadeias de carbono em sua forma cumulena (BLA igual a zero), onde todos os comprimentos de ligação C - C são semelhantes. Por outro lado, todos os C_6 carbynes no interior de $@(n,0)$ - PGNTs são estabilizados em sua forma poliina (BLA diferente de zero) com ligeira dependência do diâmetro do tubo. Quanto menor for o diâmetro do PGNT, maior será o valor líquido de cobrança nas cadeias, especialmente para $(4,4)\beta$ -PGNT, que transfere um valor de $0,12e^-$ para C_4 . Nesse sentido, a diminuição do diâmetro do tubo (ou o aumento do confinamento da cadeia) é a razão para o aumento perceptível no rearranjo de carga. A interação entre o confinamento da cadeia e o rearranjo da carga também ocorreu para o encapsulamento das cadeias de carbono no CNTS convencional [72, 64].

Nenhuma carga líquida significativa foi encontrada nas cadeias C_6 encapsuladas no zigzag $(n,0)$ - PGNTs, preservando valores BLA diferentes de zero. Este resultado difere daqueles relatados anteriormente para encapsulamento de cadeias de carbono em CNTs convencionais [72, 64]. Como tendência geral, as estruturas de banda PGNT são mantidas quase inalteradas após o encapsulamento carбина (exceto para $C_4@(6,6)\beta$). Este achado indica

interações orbitais fracas entre a parede PGNT e o carbina. O tubo $(4,4)\beta$ possui o menor diâmetro interno (d_{in}) entre os casos, o que rendeu a maior interação obtida aqui entre o PGNT e a cadeia inserida.

Como perspectivas desses trabalhos, podemos aplicar esse estudo para diversas estruturas e investigar também seu comportamento em dinâmica molecular (caso esteja interessado em uma outra ferramenta de simulação computacional). Podemos investigar outras estruturas, aplicar defeitos ou adicionar impurezas e observar seu comportamento, em casos de estruturas como MoTe_2 ou WTe_2 que apresentaram *bandgap* nulo (que corresponde a ter características de um metal) podemos adicionar essas impurezas e verificar se há alguma alteração em sua estrutura de bandas eletrônica.

Bibliografia

- [1] Charles Kittel, Paul McEuen, and Paul McEuen. *Introduction to solid state physics*, volume 8. Wiley New York, 1996.
- [2] Zhiming M Wang and (editor.) Wang, Zhiming M. *MoS₂ : materials, physics, and devices*. Cham : Springer, 2014. Includes index.
- [3] Han Lin, Zai-Quan Xu, Guiyuan Cao, Yupeng Zhang, Jiadong Zhou, Ziyu Wang, Zhi-chen Wan, Zheng Liu, Kian Ping Loh, Cheng-Wei Qiu, et al. Diffraction-limited imaging with monolayer 2d material-based ultrathin flat lenses. *Light: Science & Applications*, 9(1):1–11, 2020.
- [4] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, 354(6348):56–58, 1991.
- [5] Jinjin Wang, Zhanyu Wang, RJ Zhang, YX Zheng, LY Chen, SY Wang, Chia-Chin Tsou, Hung-Ji Huang, and Wan-Sheng Su. A first-principles study of the electrically tunable band gap in few-layer penta-graphene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(26):18110–18116, 2018.
- [6] Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, and Tony F Heinz. Atomically thin mos 2: a new direct-gap semiconductor. *Physical review letters*, 105(13):136805, 2010.
- [7] Joshua O Island, Agnieszka Kuc, Erik H Diependaal, Rudolf Bratschitsch, Herre SJ van der Zant, Thomas Heine, and Andres Castellanos-Gomez. Precise and reversible

- band gap tuning in single-layer mose 2 by uniaxial strain. *Nanoscale*, 8(5):2589–2593, 2016.
- [8] Dattatray J Late, Thomas Doneux, and Moussa Bougouma. Single-layer mose2 based nh3 gas sensor. *Applied physics letters*, 105(23):233103, 2014.
- [9] Philipp Tonndorf, Robert Schmidt, Philipp Böttger, Xiao Zhang, Janna Börner, Andreas Liebig, Manfred Albrecht, Christian Kloc, Ovidiu Gordan, Dietrich RT Zahn, et al. Photoluminescence emission and raman response of monolayer mos 2, mose 2, and wse 2. *Optics express*, 21(4):4908–4916, 2013.
- [10] Yi Zhang, Tay-Rong Chang, Bo Zhou, Yong-Tao Cui, Hao Yan, Zhongkai Liu, Felix Schmitt, James Lee, Rob Moore, Yulin Chen, et al. Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial mose2. *Nature nanotechnology*, 9(2):111–115, 2014.
- [11] Sefaattin Tongay, Wen Fan, Jun Kang, Joonsuk Park, Unsal Koldemir, Joonki Suh, Deepa S Narang, Kai Liu, Jie Ji, Jingbo Li, et al. Tuning interlayer coupling in large-area heterostructures with cvd-grown mos2 and ws2 monolayers. *Nano letters*, 14(6):3185–3190, 2014.
- [12] Weijie Zhao, Zohreh Ghorannevis, Leiqiang Chu, Minglin Toh, Christian Kloc, Ping-Heng Tan, and Goki Eda. Evolution of electronic structure in atomically thin sheets of ws2 and wse2. *ACS nano*, 7(1):791–797, 2012.
- [13] Ana Laura Elías, Nestor Perea-Lopez, Andres Castro-Beltran, Ayse Berkdemir, Ruitao Lv, Simin Feng, Aaron D Long, Takuya Hayashi, Yoong Ahm Kim, Morinobu Endo, et al. Controlled synthesis and transfer of large-area ws2 sheets: from single layer to few layers. *ACS nano*, 7(6):5235–5242, 2013.
- [14] Humberto R Gutiérrez, Nestor Perea-López, Ana Laura Elías, Ayse Berkdemir, Bei Wang, Ruitao Lv, Florentino López-Urías, Vincent H Crespi, Humberto Terrones, and Mauricio Terrones. Extraordinary room-temperature photoluminescence in triangular ws2 monolayers. *Nano letters*, 13(8):3447–3454, 2012.

- [15] Yongji Gong, Gonglan Ye, Sidong Lei, Gang Shi, Yongmin He, Junhao Lin, Xiang Zhang, Robert Vajtai, Sokrates T Pantelides, Wu Zhou, et al. Synthesis of millimeter-scale transition metal dichalcogenides single crystals. *Advanced Functional Materials*, 26(12):2009–2015, 2016.
- [16] Britton WH Baugher, Hugh OH Churchill, Yafang Yang, and Pablo Jarillo-Herrero. Optoelectronic devices based on electrically tunable p–n diodes in a monolayer dichalcogenide. *Nature nanotechnology*, 9(4):262, 2014.
- [17] Joshua Golden, Melissa McMillan, Robert T Downs, Grethe Hystad, Ian Goldstein, Holly J Stein, Aaron Zimmerman, Dimitri A Sverjensky, John T Armstrong, and Robert M Hazen. Rhenium variations in molybdenite (mos₂): Evidence for progressive subsurface oxidation. *Earth and Planetary Science Letters*, 366:1–5, 2013.
- [18] JI A Wilson and AD Yoffe. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*, 18(73):193–335, 1969.
- [19] A.V. Kolobov and J. Tominaga. *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides*. 2016.
- [20] Per Joensen, RF Frindt, and S Roy Morrison. Single-layer mos₂. *Materials research bulletin*, 21(4):457–461, 1986.
- [21] RF Frindt. Single crystals of mos₂ several molecular layers thick. *Journal of Applied Physics*, 37(4):1928–1929, 1966.
- [22] Zhiming M Wang. *MoS₂*. Springer, 2013.
- [23] JH Robertson. Physics and chemistry of materials with layered structures. vol. 4. optical and electrical properties by gb jensen edited by pa lee, 1979.
- [24] AA Voevodin and JS Zabinski. Laser surface texturing for adaptive solid lubrication. *Wear*, 261(11-12):1285–1292, 2006.

- [25] KK Kam and BA Parkinson. Detailed photocurrent spectroscopy of the semiconducting group vib transition metal dichalcogenides. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(4):463–467, 1982.
- [26] B Radisavljevic, Aleksandra Radenovic, Jacopo Brivio, V Giacometti, and Andras Kis. Single-layer mos2 transistors. *Nature nanotechnology*, 6:147–50, 01 2011.
- [27] F Qin, W Shi, T Ideue, M Yoshida, A Zak, Reshef Tenne, T Kikitsu, D Inoue, D Hashizume, and Y Iwasa. Superconductivity in a chiral nanotube. *Nature Communications*, 8:14465, 2017.
- [28] SK Mahatha, KD Patel, and Krishnakumar SR Menon. Electronic structure investigation of mos2 and mose2 using angle-resolved photoemission spectroscopy and ab initio band structure studies. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(47):475504, 2012.
- [29] Gotthard Seifert, Humberto Terrones, Mauricio Terrones, Gerd Jungnickel, and Thomas Frauenheim. Structure and electronic properties of mos 2 nanotubes. *Physical Review Letters*, 85(1):146, 2000.
- [30] Nourdine Zibouche, Agnieszka Kuc, and Thomas Heine. From layers to nanotubes: Transition metal disulfides tms 2. *The European Physical Journal B*, 85(1):49, 2012.
- [31] Shuntaro Oshima, Masayuki Toyoda, and Susumu Saito. Geometrical and electronic properties of unstrained and strained transition metal dichalcogenide nanotubes. *Phys. Rev. Materials*, 4:026004, Feb 2020.
- [32] Wen Zhao, Yuanchang Li, Wenhui Duan, and Feng Ding. Ultra-stable small diameter hybrid transition metal dichalcogenide nanotubes x–m–y (x, y= s, se, te; m= mo, w, nb, ta): a computational study. *Nanoscale*, 7(32):13586–13590, 2015.
- [33] Jin Xiao, Mengqiu Long, Xinmei Li, Hui Xu, Han Huang, and Yongli Gao. Theoretical prediction of electronic structure and carrier mobility in single-walled mos 2 nanotubes. *Scientific reports*, 4:4327, 2014.

- [34] Yan Qiu Zhu, Wen Kuang Hsu, Nicole Grobert, Bao He Chang, Mauricio Terrones, Humberto Terrones, Harold W Kroto, David RM Walton, and Bing Qing Wei. Production of ws2 nanotubes. *Chemistry of materials*, 12(5):1190–1194, 2000.
- [35] YQ Zhu, WK Hsu, H Terrones, N Grobert, BH Chang, M Terrones, BQ Wei, HW Kroto, DRM Walton, CB Boothroyd, et al. Morphology, structure and growth of ws2 nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, 10(11):2570–2577, 2000.
- [36] Harold W Kroto, James R Heath, Sean C O'Brien, Robert F Curl, and Richard E Smalley. C 60: buckminsterfullerene. *nature*, 318(6042):162–163, 1985.
- [37] Andre K Geim and Konstantin S Novoselov. The rise of graphene. In *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals*, pages 11–19. World Scientific, 2010.
- [38] AN Grigorenko, Marco Polini, and KS Novoselov. Graphene plasmonics. *Nature photonics*, 6(11):749–758, 2012.
- [39] Shunhong Zhang, Jian Zhou, Qian Wang, Xiaoshuang Chen, Yoshiyuki Kawazoe, and Puru Jena. Penta-graphene: A new carbon allotrope. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(8):2372–2377, 2015.
- [40] Christopher P Ewels, Xavier Rocquefelte, Harold W Kroto, Mark J Rayson, Patrick R Briddon, and Malcolm I Heggie. Predicting experimentally stable allotropes: Instability of penta-graphene. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(51):15609–15612, 2015.
- [41] Zhang Shunhong, Zhou Jian, Wang Qian, Chen Xiaoshuang, Kawazoe Yoshiyuki, and Jena Puru. Penta-graphene: A new carbon allotrope. *Radio electronics. Nanosystems. Information Technologies*, 7(2), 2015.
- [42] JJ Quijano-Briones, HN Fernández-Escamilla, and A Tlahuice-Flores. Chiral penta-graphene nanotubes: Structure, bonding and electronic properties. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1108:70–75, 2017.

- [43] Mingwei Chen, Haifei Zhan, Yinbo Zhu, Hengan Wu, and Yuantong Gu. Mechanical properties of penta-graphene nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(17):9642–9647, 2017.
- [44] JM De Sousa, AL Aguiar, EC Girão, Alexandre F Fonseca, AG Souza Filho, and DS Galvão. Computational study of elastic, structural stability and dynamics properties of penta-graphene membrane. *Chemical Physics*, 542:111052, 2021.
- [45] Ramiro Marcelo Dos Santos, Leonardo Evaristo de Sousa, Douglas Soares Galvão, and Luiz Antonio Ribeiro. tuning penta-graphene electronic properties through engineered line defects. *Scientific reports*, 10(1):1–8, 2020.
- [46] Ramiro Marcelo Dos Santos, Wiliam Ferreira da Cunha, Rafael Timóteo de Sousa Junior, William Ferreira Giozza, and Luiz Antonio Ribeiro Junior. Tuning magnetic properties of penta-graphene bilayers through doping with boron, nitrogen, and oxygen. *Scientific Reports*, 10(1):1–8, 2020.
- [47] Jose M De Sousa, Acrisio L Aguiar, Eduardo C Girão, Alexandre F Fonseca, AG Souza Filho, and Douglas S Galvao. Mechanical properties of pentagraphene-based nanotubes: A molecular dynamics study. *MRS advances*, 3(1):97–102, 2018.
- [48] HW Kroto, JR Heath, SC Obrien, RF Curl, and RE Smalley. Long carbon chain molecules in circumstellar shells. *The Astrophysical Journal*, 314:352–355, 1987.
- [49] Ahmed El Goresy and G Donnay. A new allotropic form of carbon from the ries crater. *Science*, 161(3839):363–364, 1968.
- [50] A Greenville Whittaker and PL Kintner. Carbon: Observations on the new allotropic form. *Science*, 165(3893):589–591, 1969.
- [51] Yu P Kudryavtsev, RB Heimann, and SE Evsyukov. Carbynes: Advances in the field of linear carbon chain compounds. *Journal of materials science*, 31(21):5557–5571, 1996.

[52] Vasilii I Artyukhov, Mingjie Liu, and Boris I Yakobson. Mechanically induced metal–insulator transition in carbyne. *Nano letters*, 14(8):4224–4229, 2014.

[53] Johanna A Januszewski and Rik R Tykwinski. Synthesis and properties of long

n

cumulenes ($n \geq 5$). *Chemical Society Reviews*, 43(9):3184–3203, 2014.

[54] Ralf I Kaiser, Bian Jian Sun, Hong Mao Lin, Agnes HH Chang, Alexander M Mebel, Oleg Kostko, and Musahid Ahmed. An experimental and theoretical study on the ionization energies of polyynes ($h-(c \equiv c) n-h$; $n = 1-9$). *The Astrophysical Journal*, 719(2):1884, 2010.

[55] Balaraman Vedhanarayanan, Vakayil K Praveen, Gourab Das, and Ayyappanpillai Ajayaghosh. Hybrid materials of 1d and 2d carbon allotropes and synthetic π -systems. *NPG Asia Materials*, 10(4):107–126, 2018.

[56] N Ferreira Andrade, AL Aguiar, YA Kim, M Endo, PTC Freire, G Brunetto, DS Galvao, MS Dresselhaus, and AG Souza Filho. Linear carbon chains under high-pressure conditions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(19):10669–10676, 2015.

[57] Kan Zhang, Yifan Zhang, and Lei Shi. A review of linear carbon chains. *Chinese Chemical Letters*, 31(7):1746–1756, 2020.

[58] E Fazio, F Neri, S Patane, L D’urso, and G Compagnini. Optical limiting effects in linear carbon chains. *Carbon*, 49(1):306–310, 2011.

[59] W.Q. Neves, R.S. Alencar, R.S. Ferreira, A.C. Torres-Dias, N.F. Andrade, A. San-Miguel, Y.A. Kim, M. Endo, D.W. Kim, H. Muramatsu, A.L. Aguiar, and A.G. Souza Filho. Effects of pressure on the structural and electronic properties of linear carbon chains encapsulated in double wall carbon nanotubes. *Carbon*, 133:446 – 456, 2018.

- [60] LM Malard, D Nishide, LG Dias, Rodrigo B Capaz, AP Gomes, 1 A Jorio, CA Achete, R Saito, Y Achiba, H Shinohara, et al. Resonance raman study of polyynes encapsulated in single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 76(23):233412, 2007.
- [61] LG Moura, LM Malard, MA Carneiro, P Venezuela, Rodrigo B Capaz, D Nishide, Y Achiba, H Shinohara, and MA Pimenta. Charge transfer and screening effects in polyynes encapsulated inside single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 80(16):161401, 2009.
- [62] Yang Wang, Yuanhe Huang, Baohua Yang, and Ruozhuang Liu. Crystal orbital study on carbon chains encapsulated in armchair carbon nanotubes with various diameters. *Carbon*, 46(2):276–284, 2008.
- [63] Bitao Pan, Jun Xiao, Jiling Li, Pu Liu, Chengxin Wang, and Guowei Yang. Carbyne with finite length: The one-dimensional sp carbon. *Science advances*, 1(9):e1500857, 2015.
- [64] A Ruzsnyak, V Zólyomi, J Kürti, S Yang, and M Kertesz. Bond-length alternation and charge transfer in a linear carbon chain encapsulated within a single-walled carbon nanotube. *Physical Review B*, 72(15):155420, 2005.
- [65] Marius Wanko, Seymour Cahangirov, Lei Shi, Philip Rohringer, Zachary J Lapin, Lukas Novotny, Paola Ayala, Thomas Pichler, and Angel Rubio. Polyynes electronic and vibrational properties under environmental interactions. *Physical Review B*, 94(19):195422, 2016.
- [66] IA Misurkin and AA Ovchinnikov. Electronic structure of high π -electron systems (graphite, polyacene, cumulene). *Theoretica chimica acta*, 13(2):115–124, 1969.
- [67] Dietmar A Plattner and KN Houk. C₁₈ is a polyynes. *Journal of the American Chemical Society*, 117(15):4405–4406, 1995.

- [68] Glib V Baryshnikov, Rashid R Valiev, Artem V Kuklin, Dage Sundholm, and Hans Ågren. Cyclo [18] carbon: Insight into electronic structure, aromaticity, and surface coupling. *The journal of physical chemistry letters*, 10(21):6701–6705, 2019.
- [69] Michael Springborg and RC Albers. Electronic structure of pt in polyynes. *Physical Review B*, 53(16):10626, 1996.
- [70] Renato B Dos Santos, Roberto Rivelino, F de Brito Mota, and Gueorgui Kosto Gueorguiev. Effects of n doping on the electronic properties of a small carbon atomic chain with distinct s p² terminations: A first-principles study. *Physical Review B*, 84(7):075417, 2011.
- [71] Roberto Rivelino, Renato B Dos Santos, F de Brito Mota, and Gueorgui Kostov Gueorguiev. Conformational effects on structure, electron states, and raman scattering properties of linear carbon chains terminated by graphene-like pieces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(39):16367–16372, 2010.
- [72] Enlai Gao, Ruishan Li, and Ray H Baughman. Predicted confinement-enhanced stability and extraordinary mechanical properties for carbon nanotube wrapped chains of linear carbon. *ACS nano*, 14(12):17071–17079, 2020.
- [73] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [74] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [75] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865, 1996.
- [76] Peter MW Gill, Benny G Johnson, John A Pople, and Michael J Frisch. The performance of the becke—lee—yang—parr (b—lyp) density functional theory with various basis sets. *Chemical Physics Letters*, 197(4-5):499–505, 1992.

- [77] John P Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23):13244, 1992.
- [78] Eugene Wigner. Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals. *Transactions of the Faraday Society*, 34:678–685, 1938.
- [79] David M Ceperley and BJ Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7):566, 1980.
- [80] John P Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10):5048, 1981.
- [81] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2):785, 1988.
- [82] Chengteh Lee, George Fitzgerald, and Weitao Yang. Nonlocal density functional calculations: Comparison of two implementation schemes. *The Journal of chemical physics*, 98(4):2971–2974, 1993.
- [83] John P Perdew and Wang Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical review B*, 33(12):8800, 1986.
- [84] John P Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33(12):8822, 1986.
- [85] Axel D Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6):3098, 1988.
- [86] Conyers Herring. A new method for calculating wave functions in crystals. *Physical Review*, 57(12):1169, 1940.
- [87] James C Phillips and Leonard Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, 116(2):287, 1959.

- [88] GB Bachelet, DR Hamann, and M Schlüter. Pseudopotentials that work: From h to pu. *Physical Review B*, 26(8):4199, 1982.
- [89] Norman Troullier and José Luís Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical review B*, 43(3):1993, 1991.
- [90] Neil W Ashcroft and N David Mermin. Solid state physics (holt, rinehart and winston, new york, 1976). *Google Scholar*, 403, 2005.
- [91] David J Singh. Introduction to the lapw method. In *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, pages 35–43. Springer, 1994.
- [92] Stewart J Clark, Matthew D Segall, Chris J Pickard, Phil J Hasnip, Matt IJ Probert, Keith Refson, and Mike C Payne. First principles methods using castep. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 220(5/6):567–570, 2005.
- [93] V Milman, B Winkler, JA White, CJ Pickard, MC Payne, EV Akhmatkaya, and RH Nobes. Electronic structure, properties, and phase stability of inorganic crystals: A pseudopotential plane-wave study. *International Journal of Quantum Chemistry*, 77(5):895–910, 2000.
- [94] Mike C Payne, Michael P Teter, Douglas C Allan, TA Arias, and ad JD Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, 64(4):1045, 1992.
- [95] Georg Kresse and Jürgen Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, 54(16):11169, 1996.
- [96] Dario Alfe. Ab initio molecular dynamics, a simple algorithm for charge extrapolation. *Computer Physics Communications*, 118(1):31–33, 1999.
- [97] Leonardo Sabino dos Santos. *Um estudo ab-initio de propriedades estruturais e mecânicas de nanofios de óxido de magnésio*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2009.

- [98] Bernard Delley. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *The Journal of chemical physics*, 92(1):508–517, 1990.
- [99] B Delley, DE Ellis, AJ Freeman, EJ Baerends, and D Post. Binding energy and electronic structure of small copper particles. *Physical Review B*, 27(4):2132, 1983.
- [100] Bernard Delley. Fast calculation of electrostatics in crystals and large molecules. *The Journal of physical chemistry*, 100(15):6107–6110, 1996.
- [101] BHLB Hammer, Lars Bruno Hansen, and Jens Kehlet Nørskov. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdedw-burke-ernzerhof functionals. *Physical Review B*, 59(11):7413, 1999.
- [102] José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745, 2002.
- [103] Javier Junquera, Óscar Paz, Daniel Sánchez-Portal, and Emilio Artacho. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Phys. Rev. B*, 64:235111, Nov 2001.
- [104] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [105] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Perdew, burke, and ernzerhof reply:. *Phys. Rev. Lett.*, 80:891–891, Jan 1998.
- [106] Leonard Kleinman and DM Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48(20):1425, 1982.
- [107] Kai-Xuan Chen, Xiao-Ming Wang, Dong-Chuan Mo, and Shu-Shen Lyu. Thermoelectric properties of transition metal dichalcogenides: from monolayers to nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(47):26706–26711, 2015.
- [108] Robert O Jones and Olle Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Reviews of Modern Physics*, 61(3):689, 1989.

- [109] Jeffrey C Grossman, Lubos Mitas, and Krishnan Raghavachari. Structure and stability of molecular carbon: importance of electron correlation. *Physical review letters*, 75(21):3870, 1995.
- [110] Aleš Zupan, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, and John P Perdew. Pressure-induced phase transitions in solid si, sio 2, and fe: Performance of local-spin-density and generalized-gradient-approximation density functionals. *Physical Review B*, 58(17):11266, 1998.
- [111] Walter Kohn, Axel D Becke, and Robert G Parr. Density functional theory of electronic structure. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31):12974–12980, 1996.
- [112] Axel D Becke. A new inhomogeneity parameter in density-functional theory. *The Journal of chemical physics*, 109(6):2092–2098, 1998.
- [113] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39):395502, 2009.
- [114] Seymour H Vosko, Leslie Wilk, and Marwan Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, 58(8):1200–1211, 1980.
- [115] Yuuichi Orimoto, Ryohei Yamamoto, Peng Xie, Kai Liu, Akira Imamura, and Yuriko Aoki. Ab initio o (n) elongation-counterpoise method for bsse-corrected interaction energy analyses in biosystems. *The Journal of Chemical Physics*, 142(10):03B609_1, 2015.
- [116] Célia Fonseca Guerra, Jan-Willem Handgraaf, Evert Jan Baerends, and F Matthias Bickelhaupt. Voronoi deformation density (vdd) charges: Assessment of the mulliken, bader, hirshfeld, weinhold, and vdd methods for charge analysis. *Journal of computational chemistry*, 25(2):189–210, 2004.