



CENTRO UNIVERSITÁRIO FRANCISCANO
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO, PESQUISA E EXTENSÃO
ÁREA DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS
Curso de Mestrado em Nanociências

PAULO INÁCIO OBREGON DO CARMO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MECÂNICAS E ELETRÔNICAS
DE NANOTUBOS DE CARBONO DE UMA, DUAS E TRÊS CAMADAS SOB
DEFORMAÇÃO ESTRUTURAL

Santa Maria, RS

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

PAULO INÁCIO OBREGON DO CARMO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,
MECÂNICAS E ELETRÔNICAS DE NANOTUBOS DE
CARBONO DE UMA, DUAS E TRÊS CAMADAS SOB
DEFORMAÇÃO ESTRUTURAL**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado
em Nanociências do Centro Universitário
Franciscano de Santa Maria como requisito
parcial para obtenção do título de Mestre em
Nanociências.

Orientador(a): Prof^aDr^a **SOLANGE BINOTTO FAGAN**

Santa Maria, RS

2010

DEDICATÓRIA

*Para minha esposa Adriana,
pelo apoio, compreensão e carinho
durante os anos do mestrado.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter sido a inspiração da minha vida, por perdoar as minhas faltas, pelo conforto e sabedoria;

Aos meus pais João Mariano do Carmo (in memorian) e Dinorema Obregon do Carmo, pela dedicação e apoio incondicional na busca de meus objetivos;

Aos meus Irmãos José, Lúcia e Deize, por sermos unidos e solidários como nossos pais nos ensinaram;

À minha esposa Adriana, pelo apoio e compreensão durante os dois longos anos do mestrado;

A minha orientadora, Prof. Solange Binotto Fagan, pela dedicação e paciência em ensinar mecânica quântica, e pela solidariedade e carinho que só o verdadeiro mestre oferece aos seus discípulos;

Ao Doutorando da UFC, Eduardo Girão, pela contribuição no trabalho e pela amizade; que Deus sempre esteja contigo irmão;

Aos colegas do curso de mestrado, em especial ao André, Heleno, Fabrício e Elenice, pelo carinho e companheirismo;

Aos professores e funcionários do Centro Universitário Franciscano, pela dedicação e zelo em nossa educação;

Ao Prof. Eduardo Rizzatti, pelo apoio e colaboração na elaboração deste trabalho;

Ao Colega Eng. Mauro Just, pela compreensão nas minhas ausências e pelo apoio material na pesquisa;

Ao Centro de Nacional de Computação de Alto Desempenho – CENAPAD, pelo suporte computacional;

À instituição, Centro Universitário Franciscano (UNIFRA), que congregou todos os esforços envolvidos na concretização deste sonho.

Deus é fiel a todos que observam seus preceitos, perdoa nossas faltas; sempre está disposto a renovar a aliança.

RESUMO

Nanotubos de carbono (NTCs) são objeto de intensas pesquisas teóricas e experimentais, tendo em vista a extrema sensibilidade das suas propriedades eletrônicas a alterações nos parâmetros estruturais, deformações e a defeitos na rede hexagonal. As propriedades estruturais e eletrônicas dos NTCs têm sido consideradas a base para o desenvolvimento de revestimentos nanoestruturados destinados à pesquisa espacial, sensores, dispositivos fotovoltaicos, entre outros. Um melhor conhecimento das propriedades destes materiais é necessário para que se possa projetar dispositivos mais eficientes e duráveis, além de atender a crescente demanda do mercado de inovação tecnológica. Neste trabalho foram realizadas análises das propriedades elásticas e eletrônicas de nanotubos de carbono de uma (SWCNT), duas (DWCNT) e três (TWCNT) camadas deformados por tração axial. As propriedades estruturais e energéticas dos NTCs estudados foram obtidas através de cálculos de primeiros princípios, com base na Teoria do Funcional da Densidade, que se encontra implementada no programa SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms*). Considerando os NTCs cascas discretas e fazendo uso da mecânica dos sólidos contínuos, obtivemos que o módulo de elasticidade varia de 0,65TPa - para o nanotubo (4,4), a 0,95 TPa – para o NTC (10,10). Constatou-se que a resistência mecânica aumenta com o diâmetro do NTC, com exceção do NTC (15,15) que apresenta resistência mecânica menor que o NTC (10,10). Determinamos com base na variação da energia elástica e do comprimento de ligação o módulo de Young. Observamos que os nanotubos com diferentes camadas têm comportamentos diferenciados frente às tensões, tanto em pontos de ruptura da estrutura química, quanto às propriedades eletrônicas. Nanotubos de carbono do tipo armchair são metálicos, porém a partir de determinadas deformações, tornam-se semicondutores e seus gaps de energia variam de acordo com a intensidade da tensão aplicada.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono, deformação, módulo de elasticidade, propriedades eletrônicas.

ABSTRACT

Carbon Nanotubes (CNTs) they are object of intense theoretical and experimental researches, tends in view the extreme sensibility of their electronic properties, deformations and to defects in the hexagonal net to alterations in the structural parameters. The structural and electronic properties of CNTs have been considered the base for the development of coverings nanoestructurados destined to the research space, sensor and fotovoltaics devices, among others. A better knowledge of the properties of these materials is necessary so that we can project more efficient and durable devices, besides assisting to crescent it disputes of the market of technological innovation. In this work analyses of the elastic and electronic properties of single-walled nanotubes carbon (SWCNT) and multi-walled with two (DWCNT) and three (TWCNT) shells deformed by axial traction were accomplished. The structural and energy properties of CNTs studied were obtained through calculations of first beginnings, with base in the Theory of the Functional of the Density, that one find implemented in the program SIESTA (Spanish Initiative goes Electronic Simulations with Thousand of Atoms). Considering CNTs discreet shells and making use of the mechanics solids continuous, we obtained that the elasticity modulus varies of 0,65TPa - for the nanotubo (4,4), to 0,95 TPa - for NTC (10,10). It was verified that the mechanical resistance increases with the diameter of CNT, except for CNT (15,15) that presents smaller mechanical resistance than CNT (10,10). We determined with base in the variation of the elastic energy and of the connection length the modulus of young. We observed that the nanotubos with different layers have behaviors differentiated front to the tensions, so much in points of rupture of the chemical structure, when to the electronic properties. Nanotubes of carbon of the type armchair are metallic, however starting from certain deformations, they become semiconductors and their energy gap varies in agreement with the intensity of the applied tension.

Keywords: Nanotubes carbon, strain, elasticity modulus, electronic properties

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Alótropos do carbono: a) grafite, b) fulereno, c) nanotubo, d) grafeno (ARAÚJO, 2007)	16
Figura 2.2. Representação esquemática das possíveis hibridizações do átomo de carbono (BARBOZA, 2008)	17
Figura 2.3. Detalhe de MWNT: a) nanotubo com duas camadas - DWCNT ; b) nanotubo com três camadas – TWCNT	17
Figura 2.4. Detalhe do dispositivo de aplicação de carga em NTC (BARBOZA, 2008)	18
Figura 2.5. Detalhe do dispositivo de descarga por arco (ENDO <i>et al.</i> , 2004)	21
Figura 2.6. Célula unitária do grafeno (a_1, a_2), onde T é o vetor translação e θ é o ângulo quiral (FAGAN, 2003)	24
Figura 2.7. Detalhe dos de NTCs <i>armchair</i> , <i>zig-zag</i> e <i>quiral</i> (LARRUDÉ, 2007)	25
Figura 4.1. Diagramas tensão x deformação: a) elasticidade linear, b) elasticidade não-linear, c) plasticidade (AZEVEDO, 2006)	43
Figura 4.2. Solicitação de tração provocando alongamento no eixo x_1 e contração nos eixos ortogonais a este (AZEVEDO, 2006)	46
Figura 4.3. Discretização das camadas de DWCNT (YAKOBSON <i>et al.</i> , 1996)	48
Figura 4.4. Representação das ligações entre os átomos em cristal e variação da energia em função da distância entre os átomos (AGUILAR <i>et al.</i> , 2006)	50
Figura 4.5. Diagrama que descreve a relação entre a força e distância entre os átomos (BERGMAN, 2003)	50
Figura 5.1. Curvas de energia x deformação para SWCNT (5,5) com 1, 2 e 3 células	54
Figura 5.2. Detalhe dos dois MWCNTs estudados e dos SWCNTs que os compõem	55
Figura 5.3. Energia de deformação por átomo x deformação - em detalhe a direção da solicitação	56
Figura 5.4. Curvas de correlação tensão x deformação para os SWCNTs estudados	57
Figura 5.5. Curvas de tensão x deformação SWCNT: a) (4,4) e b) (10,10)	58
Figura 5.6. Curvas de tensão x deformação SWCNTs e MWCNTs	59
Figura 5.7. SWCNT (5,5): a) relaxado, b) deformado 9%	60
Figura 5.8. Variação da energia elástica (U) e do comprimento de ligação(x)	60

Figura 5.9. Bandas Energia SWCNT (5,5): a) relaxado, b) deformado 5%, c) deformado 10%, d) deformado 14%, e) deformado 16%, f) deformado 18%, g) deformado 20% e h) deformado 22%	62
Figura 5.10. Bandas energia SWCNT (10,10): a) relaxado, b) deformado 10%, c) deformado 20% e d) deformado 26%	63
Figura 5.11. Bandas de energia DWCNT: a) relaxado, b) deformado 10%, c) deformado 20%, d) deformado 24%	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Propriedades estruturais dos NTCs	25
Tabela 5.1. Energia (eV) por átomo em função do número de células para o NTC (5,5)	53
Tabela 5.2. ANOVA para o SWCNT (5,5) com 1, 2 e 3 células (Tabela 5.1)	53
Tabela 5.3. Propriedades estruturais e energéticas dos NTCs	55

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM- Microscopia de Força Atômica

ANOVA – Análise de variância

CVD – Deposição química a vapor

DFT – Teoria do funcional da densidade

DZ – Base dupla-zeta

DZP – Base dupla-zeta com polarização

DWCNT – Nanotubo de carbono de duas camadas

FC – Fibra de carbono

LDA – Aproximação da densidade local

MCD – Modelo de cascas discreto

MWCNT – Nanotubo de carbono de múltiplas camadas

NTC – Nanotubo de carbono

PAN – Poliacrilonitrila

SEM – Microscopia eletrônica de varredura

SIESTA – *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms*

STM – Microscopia eletrônica de tunelamento

SZ – Base *single*-zeta

SWCNT – Nanotubo de carbono de uma única camada

TWCNT – Nanotubo de carbono de três camadas

TEM – Microscopia eletrônica de transmissão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. NANOTUBOS DE CARBONO	15
2.1. FORMAS ALOTRÓPICAS DO CARBONO	15
2.2. NANOTUBOS DE CARBONO DEFORMADOS	18
2.3. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO	20
2.3.1. Método de Descarga por Arco	20
2.3.2. Método de Ablação por Laser	21
2.3.3. Método de Deposição Química por Vapor (CVD).....	22
2.4. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DOS NTCs	23
3. CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS	27
3.1. FUNDAMENTOS DA MECÂNICA QUÂNTICA	27
3.2. APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	28
3.3. MODELO DE THOMAS-FERMI	29
3.4. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	30
3.4.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	31
3.4.2. Formalismo de Kohn-Sham	32
3.4.3. Aproximações para o Termo de Troca-Correlação	35
3.5. PSEUDOPOTENCIAL	37
3.5.1. Pseudopotencial de Troullier-Martins	39
3.6. Funções base	39
3.6.1. Base de orbitais atômicos	40
3.6.2. Raio de corte dos orbitais	40
4. TEORIA DA ELASTICIDADE	42
4.1. ELASTICIDADE	42
4.1. 1. Energia de Deformação	43
4.1.2. Energia de deformação elástica na tração axial	47
4.1.3. Modelo de Cascas Discreto	48
4.2. LEI DE HOOKE	49
4.2.1. Comprimento de ligação, força e energia de ligação	49
5. RESULTADOS	52
5.1. PLANEJAMENTO DA SIMULAÇÃO	52
5.2. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ENERGÉTICAS	54

5.3. ENERGIA ELÁSTICA E DEFORMAÇÃO.....	56
5.4. PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	57
5.5. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS.....	61
6. CONCLUSÕES.....	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67
Anexo A.....	71
Anexo B.....	72

1. INTRODUÇÃO

Os nanotubos de carbono (NTCs), descobertos há apenas duas décadas (IIJIMA, 1991), são atualmente objeto de intensas pesquisas teóricas e experimentais, tendo em vista a extrema sensibilidade das suas propriedades eletrônicas a alterações nos parâmetros estruturais, deformações e a defeitos na rede hexagonal. A interação de NTCs com átomos e moléculas tem sido investigada, tendo em vista aplicações em detecção e estocagem de gases, e em sistemas carreadores de medicamentos (SILVA, 2002, FAGAN, 2003).

As propriedades estruturais e eletrônicas dos NTCs têm sido consideradas a base para o desenvolvimento de novas tecnologias. Aplicações em compósitos nanoestruturados destinados à pesquisa espacial e automotiva, sensores de pressão, dispositivos fotovoltaicos e de emissão de campo flexíveis são alguns exemplos (BARROS, FAGAN e MOTA, 2003; ENDO *et al.*, 2004; JUNG *et al.*, 2006; KOPELVSKI, 2007; YEH *et al.*, 2008).

O grande avanço nas técnicas de microscopia permitiu realizar testes que demonstram que os NTCs são materiais extremamente resistente a solicitações axiais, porém muito flexíveis a solicitações transversais nas quais as forças são aplicadas paralelamente ao plano que contém o diâmetro do nanotubo (YAKOBSON *et al.*, 1996; NARDELLI *et al.*, 1998). São, portanto fibras muito pequenas de altíssima resistência e que apresentam comportamento resiliente.

Análises experimentais demonstraram que os NTCs também possuem interessantes propriedades eletrônicas, podendo ser metais ou semicondutores dependendo apenas do diâmetro e da quiralidade do nanotubo (VITALI *et al.*, 2006). Essas características despontam como a base para a produção de equipamentos mecânicos e eletrônicos em nova escala (NARDELLI *et al.*, 1998; ZHENG, LIU e JIANG, 2002; NAKABAYASHI, 2007).

Paralelamente às técnicas experimentais, ganhou força nestas últimas décadas a simulação computacional (FAGAN, 2003). O desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é considerado um marco, permitindo tratar sistemas formados por muitos átomos com grande precisão (HOHENBERG e KOHN, 1964; KOHN e SHAM, 1965).

Neste trabalho foram realizadas análises das propriedades elásticas e eletrônicas de NTCs de uma (SWCNT), duas (DWCNT) e três camadas (TWCNT) deformados por tração axial. Foram realizadas simulações computacionais de primeiros princípios baseadas na DFT, que se encontra implementada no programa SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms*) (SOLER *et al.*, 2002).

A influência do número de células utilizado na simulação foi analisada, sendo realizados cálculos de NTCs com uma, duas e quatro células. Na simulação computacional são obtidas as coordenadas dos átomos (x_i, y_i, z_i) , diâmetro do NTC (d), energia total (E), energia de Fermi (EF), forças que atuam em cada átomo (f_i), entre outras. Esses dados foram utilizados nas análises das propriedades estruturais, elásticas e eletrônicas dos SWCNTs, DWCNTs e TWCNTs..

Tendo sido definida a motivação deste trabalho e os objetivos, no Capítulo 2 são apresentados os referenciais teóricos sobre NTCs destacando-se as suas propriedades estruturais, deformações e a obtenção. No Capítulo 3 são descritos os fundamentos dos cálculos de primeiros princípios, com ênfase na DFT. No Capítulo 4 são apresentados os procedimentos de análise das propriedades mecânicas e eletrônicas dos NTCs estudados. No Capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Finalmente, no Capítulo 6 são analisados os resultados e apresentadas recomendações para futuros trabalhos.

2. NANOTUBOS DE CARBONO

2.1. FORMAS ALOTRÓPICAS DO CARBONO

O carbono é um dos principais elementos da natureza podendo ser encontrado em diversas formas alotrópicas. As formas cristalinas incluem o grafite, que se caracteriza por ser um material muito frágil e barato, e o diamante, que é o material mais duro conhecido. Suas propriedades estruturais são completamente diferentes e podem ser explicadas em termos do modo como os átomos de carbono estão ligados entre si.

No diamante a rede cristalina é do tipo cúbica (*cúbica do diamante*) onde cada átomo de carbono está ligado a outros quatro átomos de carbono, com um comprimento de ligação de 1,56 Å. Os orbitais atômicos estão no estado de hibridização sp^3 , que confere ao diamante uma estrutura estável e de elevada dureza. O sólido tem uma faixa proibida de energia (*band gap*) de 5,5 eV sendo, portanto, um isolante (CALLISTER et al., 2000).

No grafite, cada átomo de carbono está fortemente ligado com seus três vizinhos no mesmo plano através de ligações do tipo σ , de comprimento 1,42 Å, formando um ângulo de 120° entre as ligações. A célula unitária tem a forma hexagonal plana (Figura 2.1-a). Entre os planos a ligação é fraca, do tipo π , devido a forças de van der Waals. O espaçamento entre as diferentes camadas do grafite é de 3,35 Å. Esta interação fraca é insuficiente para impedir que as camadas de grafite se desloquem umas sobre outras quando uma força externa é aplicada, fazendo do grafite um excelente lubrificante. O grafite também é um bom condutor elétrico, pois os elétrons no orbital π não pertencem a nenhum átomo em particular e podem se mover livremente através dos planos do cristal.

Outro alótropo de carbono de grande importância tecnológica são as fibras de carbono (FC). Embora fossem conhecidas desde o fim do século XIX as fibras de carbono só receberam atenção na década de 60, impulsionado pela indústria aeroespacial que necessitava de materiais mais leves e ao mesmo tempo mais resistentes (TIBBETTS, 1984; SILVA, 2007). Foram inicialmente produzidas a partir do Rayon, sendo obtidas mais tarde FC de elevado desempenho produzidas a partir da poliacrilonitrila (PAN).

Um dos eventos marcante para a química do carbono foi à descoberta de moléculas formadas por 60 átomos de carbono (KROTO *et al.*, 1985), as quais foram chamadas de fulerenos (Figura 2.1-b). Nessas estruturas nanométricas os átomos de carbono também estão

dispostos formando pentágonos e hexágonos, similares as ligações covalentes dos átomos de carbono nos planos do grafite, porém curvados formando uma esfera. As nanoestruturas foram obtidas através de vaporização por laser de uma amostra de grafite (KROTO *et al.*, 1985).

A descoberta dos fulerenos motivou intensas pesquisas na busca de outras estruturas de carbono fechadas (IJJIMA, 1991). Os NTCs, descobertos por Iijima, foram obtidos utilizando vaporização por descarga de arco, similar ao método utilizado para obter fulerenos. Os NTCs são formados por superfícies semelhantes aos planos do grafite, formando uma rede hexagonal com três ligantes por átomo, porém curvados na forma de cilindros (Figura 2.1-c).

Mais recentemente foram obtidas mono e bicamadas de grafeno, que corresponde a um único plano do grafite (Figura 2.1-d). Esse material, antes virtual, é a referência para o estudo de todos os outros alótropos sp^2 do carbono (grafite, fulerenos, nanotubos). Mostrando transporte balístico em escala microscópica, mesmo à temperatura ambiente, baixa resistividade, alta transparência e estabilidade química e mecânica (NOVOSELOV *et al.*, 2004).

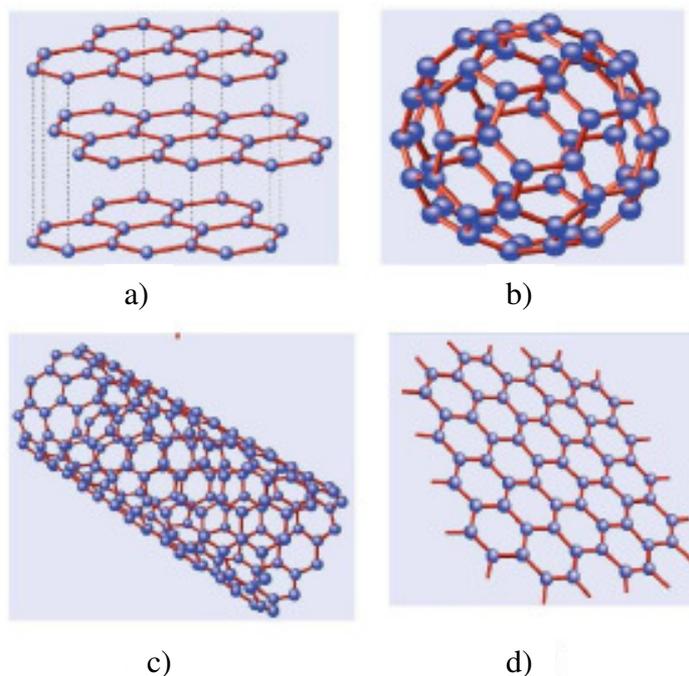


Figura 2.1. Alótropos do carbono: a) grafite, b) fulereno, c) NTCs, d) grafeno (ARAÚJO, 2007).

A existência destas várias formas alotrópicas é explicada pela capacidade que o átomo de carbono tem de realizar hibridizações em seus quatro elétrons de valência. A Figura 2.2 apresenta um esquema que descreve a forma dos orbitais do carbono em cada um dos tipos de hibridização.

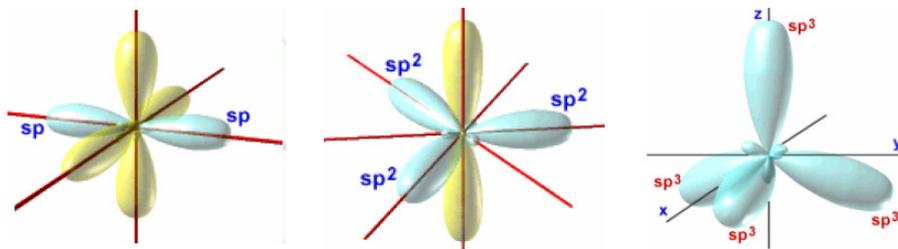


Figura 2.2. Representação esquemática das possíveis hibridizações do átomo de carbono (BARBOZA, 2008).

Os primeiros NTCs produzidos eram formados por camadas concêntricas (IIJIMA, 1991). Os nanotubos assim constituídos são conhecidos como nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs). A distância de separação entre as camadas é da ordem de 3,4 a 3,6 Å, cerca de 3-5% maior que o espaçamento entre as camadas do grafite que é de aproximadamente 3,35Å (LARRUDÉ, 2007). Esta diferença pode ser atribuída à curvatura dos tubos e a interação de van der Waals existente entre as camadas sucessivas.

O comprimento dos NTCs varia desde alguns nanômetros até vários micrômetros, e o diâmetro exterior varia desde um valor tão pequeno como 2 nm até mais de 100 nm. Na maioria dos casos, a razão comprimento/diâmetro atinge valores entre 100 e 1000 e, portanto, podem ser considerados sistemas unidimensionais (1D). A Figura 2.3 apresenta dois nanotubos, com duas (DWCNT) em (a) e com três camadas (TWCNT) em (b).

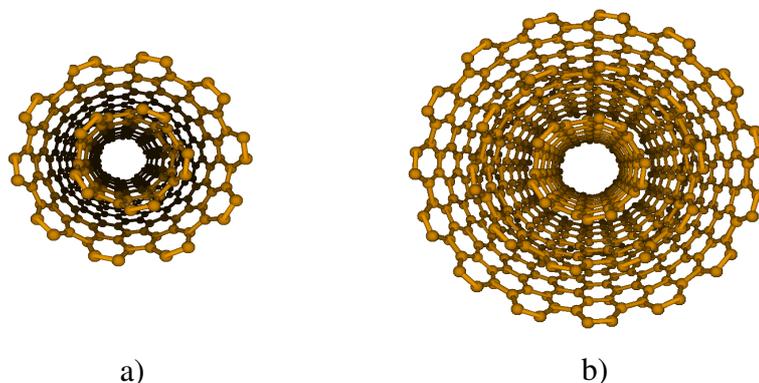


Figura 2.3. Detalhe de MWNT: a) DWCNT e b) TWCNT.

2.2. NANOTUBOS DE CARBONO DEFORMADOS

A descoberta dos NTCs motivou intensas pesquisas para melhor entender as suas propriedades, o que certamente repercutirá em novas aplicações tecnológicas. Experimentos têm explorado a manipulação física usando microscopias de força atômica (AFM), de tunelamento (STM), eletrônicos de varredura (SEM) e de transmissão (TEM) para realizar testes e observar em alta resolução os movimentos realizados *in situ* em tempo real (NAKABAYASHI, 2007).

Barboza (2008) realizou estudos de deformação em SWCNTs (Figura 2.4), utilizando a ponteira do AFM (sonda). Essa ponteira é utilizada para aplicar e medir a intensidade da força de compressão aplicada aos nanotubos e um microscópio eletrônico de transmissão é utilizado para observar o experimento. Constatou-se, para o nanotubo (18,4) que, à medida que a força aumenta, o diâmetro do nanotubo diminui, o *gap* de energia vai sendo reduzido até que ocorre a transição de semicondutor para metálico. Constatou-se que o aumento da força faz com que haja uma maior superposição das bandas de energia, aumentando o caráter metálico do NTC.



Figura 2.4. Detalhe do dispositivo de aplicação de carga em um NTC (BARBOZA, 2008).

Simulações computacionais empregando diferentes métodos de cálculo são utilizadas para explicar os resultados obtidos (RIBEIRO, 2006). Independente do método que se opta por usar, o objetivo principal de toda simulação é reproduzir os resultados experimentais, ajudando a interpretá-los e prevendo os efeitos de determinadas mudanças.

As propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono dependem do seu diâmetro e da sua quiralidade, podendo ser metálicos ou semicondutores. De acordo com Vukovic e colaboradores (2003), em MWCNTs cada cilindro pode possuir características distintas, sendo armchair, zig-zag ou quiral. Eles mostraram que as interações entre paredes de

MWCNTs são fortemente afetadas pela simetria das camadas dos nanotubos. A interação mais forte foi verificada para os tubos proporcionais com paredes quirais.

Em estudos de dinâmica molecular de SWCNTs sob tensões, Yakobson (1996) verificou que os NTCs são notavelmente elásticos, enquanto sustentando tensão extrema sem sinais de fragilidade, plasticidade, ou rearranjo atômicos. Constatou-se também que o comportamento do material pode ser descrito por um modelo de sólido contínuo além do limite da lei de Hooke.

Fazendo uso de simulação computacional de primeiros princípios, Fagan (2003) constatou que a deformação diametral de SWCNTs provoca alterações nas propriedades eletrônicas dos NTCs, e que estas alterações facilitam a interação do tubo com átomos e moléculas. Devido à grande curvatura na região, semelhante aos nanotubos de pequeno diâmetro, há uma forte re-hibridização dos estados σ e π dos átomos de carbono no local.

Em análise de deformação diametral de um DWCNT formado pelo NTCs (5,5) e (10,10), Fagan e Lemos (2006) constataram que não há alteração significativa das propriedades eletrônicas do material quando sofre deformação nesta direção. Uma observação importante deste estudo foi que o nanotubo interno não se deforma com a mesma intensidade que o tubo externo, havendo certo desacoplamento entre as paredes dos nanotubos. Observa-se que nas deformações diametraais de MWCNTs as interações entre as paredes dos nanotubos passam a ser significantes, pois as solicitações somente se transferem de um nanotubo ao outro pelo aumento das forças de van de Waals (VUKOVIC, DAMNJANOVIC e MILOSEVIC, 2003; YU et al., 2000).

Robertson e colaboradores (1992), utilizando potenciais empíricos e primeiros princípios, obtiveram que a energia de deformação dos NTCs varia com o inverso do raio ao quadrado ($E_d \approx 1/r^2$).

Empregando micro-mecânica, Zalaméa e colaboradores (2007), verificaram padrões de adesão e de deslizamento entre paredes de MWCNTs. As interações atômicas devido à deformação foram modeladas através do potencial de interação de Lennard-Jones, sendo utilizados na análise os parâmetros elásticos já obtidos para o grafite.

Em um estudo teórico (DAI *et al.*, 2006) demonstraram que o módulo de elasticidade radial decresce com o aumento do diâmetro dos NTCs e aumenta com o número de camadas. Nessa análise foi utilizado o módulo de elasticidade do grafeno no plano que é de 1,0 TPa.

Ainda há certa discrepância entre os valores obtidos para as constantes elásticas dos NTCs, tendo em vista as diferentes metodologias utilizadas nas determinações. Os valores

obtidos em estudos experimentais e teóricos apresentam valores para o módulo de elasticidade de SWCNT que podem variar de 0,46 TPa a 5,5 TPa (YAKOBSON *et al.*, 1996; SISHEN *et al.*, 2000). Levando em consideração a diversidade de resultados, é comum estimar o módulo de elasticidade dos NTC em 1,0 TPa, que é da mesma magnitude que o do diamante e do grafeno no plano (VELD, 2003).

Devido à flexibilidade e a elevada resistência mecânica, os NTCs são candidatos a aplicações em compósitos destinados a coletes a prova de bala, fuselagem de naves espaciais, reforço de pontes e de edifícios danificados. Tendo em vista a grande dispersão de valores obtidos pela literatura, torna-se essencial um melhor conhecimento das propriedades mecânicas destas nanoestruturas levando em consideração o diâmetro e o número de camadas.

2.3 . MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO

Na última década três métodos principais foram utilizados para a obtenção de NTCs, dois métodos de altas temperaturas, o *método de descarga por arco* e o de *ablação por laser*, e um método de baixa temperatura comparado com os outros, o *método de deposição química por vapor* (DRESSELHAUS *et al.*, 2001; ENDO *et al.*, 2004; ISHIGAMI *et al.*, 2000). Os dois primeiros são baseados na condensação de átomos de carbono gerados pela evaporação (sublimação) de carbono a partir de um precursor sólido, geralmente, grafite de alta pureza. O terceiro se baseia na decomposição de gases (ou vapores) precursores contendo átomos de carbono (hidrocarboneto) sobre um catalisador, geralmente em metal de transição.

2.3.1. Método de Descarga por Arco

O método de descarga por arco é o mais comum e provavelmente a forma mais fácil de obter-se NTCs. O princípio deste método é baseado em uma descarga por arco elétrico, gerado entre dois eletrodos cilíndricos de grafite de 6-12 mm de diâmetro, colocados horizontal ou verticalmente em uma câmara resfriada com água, geralmente contendo um gás inerte a baixa pressão (menor do que a pressão atmosférica). Os dois eletrodos de grafite (catodo e anodo) são mantidos a uma distância suficientemente pequena um do outro (<1mm), para que a diferença de tensão gere um plasma entre eles. A temperatura na região do plasma é da ordem de 3000°C. O grafite é sublimado do eletrodo positivo (anodo) e é depositado no

catodo ou nas paredes da câmara (Figura 2.5). Destaca-se para o método que (DRESSELHAUS *et al.*, 2001; ENDO *et al.*, 2004; ISHIGAMI *et al.*, 2000):

- Além dos NTCs, produz resíduo de metais catalíticos presentes no produto inicial (fuligem), necessitam de uma purificação posterior para separação dos nanotubos;
- A quantidade e a qualidade dos nanotubos dependendo da uniformidade do plasma e da temperatura à qual o produto é depositado no eletrodo e nas paredes da câmara.
- Para evitar variações na temperatura do plasma é necessário manter uma distância constante entre os eletrodos, assim o anodo deve ser movimentado continuamente no sentido do catodo.
- Os nanotubos obtidos apresentavam várias camadas com variações nos diâmetros internos e externos e no número de paredes.

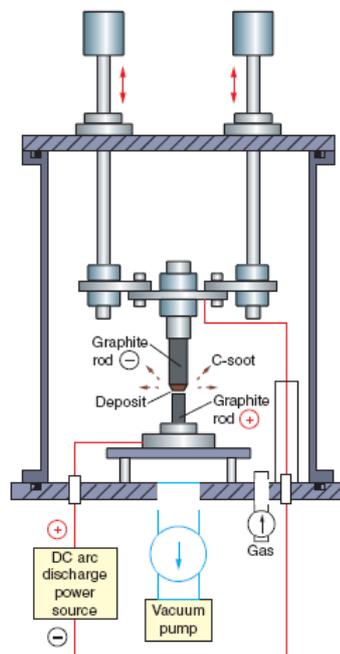


Figura 2.5. Detalhe do dispositivo de descarga por arco (ENDO *et al.*, 2004).

2.3.2. Método de Ablação por Laser

O método de ablação por laser produz tanto SWCNTs como MWCNTs. O precursor de carbono (grafite) é vaporizado por um feixe de laser em um fluxo de argônio ou hélio. O grafite é colocado no meio de um tubo de quartzo e o tubo é levado para um forno tubular

com temperatura controlada. Depois de fechar o tubo de quartzo este é evacuado e a temperatura elevada para 1200 °C. Após, o tubo é preenchido com o gás inerte em pressão de 500 torr e o laser é focalizado sobre o alvo de grafite, com auxílio de lentes para produzir um feixe de 3-6 mm de diâmetro. Esse feixe varre toda a superfície do alvo de grafite para manter uma superfície de vaporização sempre lisa e uniforme. O fluxo de gás inerte arrasta as espécies de carbono geradas, na zona de alta temperatura e deposita tais espécies no coletor cônico de cobre, resfriado por água, localizado na extremidade oposta do tubo de quartzo. As principais características do método são (DRESSELHAUS *et al.*, 2001; ENDO *et al.*, 2004; ISHIGAMI *et al.*, 2000):

- MWCNTs são produzidos quando grafite puro é submetido à ablação. Os tubos obtidos apresentam de 4 a 24 cilindros concêntricos e comprimentos superiores a 300 nm acompanhado por uma pequena quantidade de estruturas tipo cebola.
- Os SWCNTs são produzidos quando uma pequena quantidade de metal de transição, geralmente Co, Ni, Fe, e Y ou uma combinação deles, é misturada ao alvo de grafite.
- Os MWCNTs apresentam uniformidade de diâmetros e uma grande tendência a formar feixes, como os SWCNT obtidos através do método de descarga por arco elétrico.
- As impurezas encontradas são partículas de grafite, carbono amorfo, fulerenos e partículas metálicas, levando à necessidade de uma etapa de purificação para remover essas espécies.

2.3.3. Método de Deposição Química por Vapor (CVD)

O método CVD é um método mais barato, quando comparado com o método de descarga por arco e o método de ablação laser. Isso se deve ao fato de que requer temperaturas de aproximadamente 500 a 1000°C. O processo envolve reações em uma atmosfera contendo um gás precursor, que contendo os átomos de carbono, geralmente um hidrocarboneto, na presença de um catalisador metálico (metais de transição, tais como Fe, Ni e Co) (DRESSELHAUS *et al.*, 2002).

O substrato coberto com o catalisador é colocado dentro do forno e aquecido em um fluxo constante de um gás inerte (Ar, por exemplo). Quando a temperatura de crescimento desejada é alcançada, o gás precursor contendo os átomos de carbono é adicionado. Os NTCs

são nucleados e crescidos pelos átomos de carbono advindos da decomposição desse precursor (DRESSELHAUS *et al.*, 2002). As principais características do método são (DRESSELHAUS *et al.*, 2001; ENDO *et al.*, 2004; ISHIGAMI *et al.*, 2000):

- A qualidade e forma dos nanotubos crescidos dependem da temperatura e dos catalisadores utilizados no crescimento.
- O diâmetro e a localização dos NTCs podem ser controlados utilizando padrões feitos litograficamente.
- Temperaturas típicas de crescimento são de 600-750°C para MWCNT e de 850-1000°C para SWCNT.
- Permite produzir NTCs de um modo contínuo, sendo possível atingir grandes produções.

2.4. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DOS NTCs

Os NTCs são estruturas cilíndricas com poucos nanômetros de diâmetro e podem atingir alguns micrômetros de comprimento. As ligações dos átomos de carbono, como nos planos do grafite, estruturam a rede através de ligações covalentes, onde cada átomo tem três ligantes. Os átomos de carbono nos nanotubos estão, portanto, em hibridização do tipo sp^2 .

Os NTCs podem ser divididos em duas categorias: SWCNTs, que são constituídos por apenas uma camada cilíndrica, e MWCNTs, que são constituídos por mais de um SWCNT sobrepostos, espaçados de 0,34-0,36 nm um do outro (DRESSELHAUS *et al.*, 2001; FAGAN, 2003).

Um SWCNT pode ser entendido como um plano de grafite (grafeno) curvado formando um cilindro. Há várias possibilidades de direção para que ocorra o enrolamento da camada de grafeno, gerando um nanotubo. Assim os nanotubos são definidos por um *vetor* e um *ângulo* quiral. O vetor quiral (\vec{C}_h) é função dos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , que são os vetores unitários do retículo do grafeno, e das direções x e y, cujas coordenadas assume valores inteiros n e m , conforme definido na Equação 2.1.

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

No NTC a camada de grafeno é, teoricamente, enrolada na direção deste vetor, de forma que o vetor quiral (\vec{C}_h) se converte na circunferência do NTC. A nomenclatura (n,m) é, portanto, utilizada para identificar um SWCNT, conforme mostra a Figura 2.6.

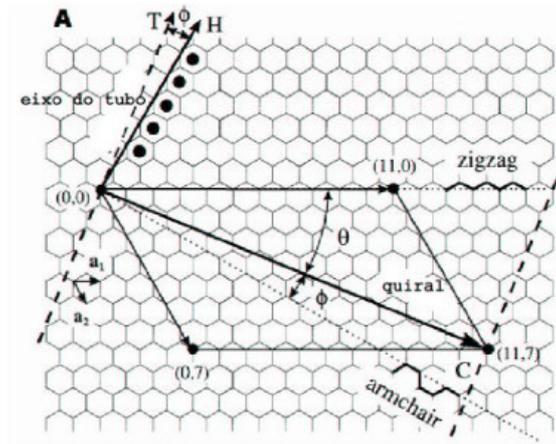


Figura 2.6. Célula unitária do grafeno (a_1, a_2), onde T é o vetor translação e θ é o ângulo quiral (FAGAN, 2003).

O ângulo quiral (θ) é obtido a partir dos parâmetros n e m , que corresponde às direções x e y do retículo, através da relação descrita na Equação 2.2.

$$\cos\theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad 2.2$$

Assim, os SWCNTs em que o ângulo quiral $\theta = 0^\circ$, descritos pela nomenclatura $(n, 0)$, são chamados nanotubos *zig-zag*, porque eles exibem um padrão *zig-zag* ao longo da circunferência do nanotubo. Os nanotubos em que $n = m$ são grafados por (n, n) e são chamados nanotubos *armchair*; seu ângulo quiral $\theta = 30^\circ$. Tanto os tubos *zig-zag* quanto os tubos *armchair* são tubos aquirais, em contraste com os SWCNTs quirais que possuem $n \neq m \neq 0$. A Figura 2.7 mostra detalhe das características dos três tipos de NTCs (*armchair*, *zig-zag* e quiral).

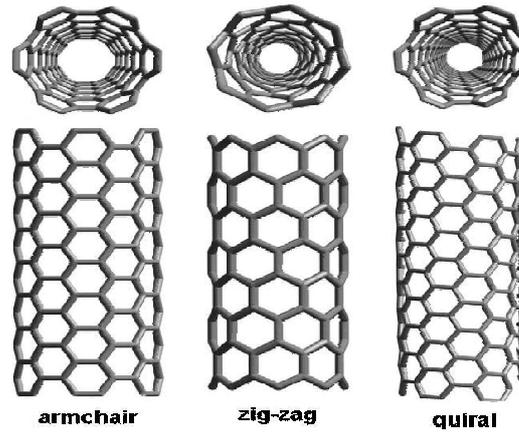


Figura 2.7. Detalhe dos de NTCs *armchair*, *zig-zag* e *quiral* (LARRUDÉ, 2007).

A geometria da rede do grafeno e o vetor quiral do nanotubo determinam seus parâmetros estruturais, tais como o diâmetro (d), célula unitária e o seu número de átomos de carbono (N). O diâmetro do nanotubo é dado pelo comprimento do vetor quiral, de acordo com a equação:

$$d = \frac{L}{\pi} = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}, \quad 2.3$$

onde L é o comprimento da circunferência do nanotubo, a é a *constante de rede* da rede hexagonal ($a = \sqrt{3}a_0 = 2,46 \text{ \AA}$), e $a_0 = 1,42 \text{ \AA}$ é o comprimento da ligação C-C nos NTCs.

Tabela 2.1. Propriedades estruturais dos NTCs

Nanotubo	Nomenclatura	N	Diâmetro	Ângulo quiral (θ)
Armchair	(n,n)	$3n^2/x$	$\sqrt{3}na/\pi$	30°
Zig-zag	$(n,0)$	n^2/x	na/π	0°
Quiral	(n,m)	$(n^2 + m^2 + nm)/x$	$\sqrt{n^2 + m^2 + nm}a/\pi$	$0^\circ < \theta < 30^\circ$

* x = Maior divisor comum (MDC) de $2n+m$ e $2m+n$.

A célula unitária do SWCNT contém N hexágonos, sendo que cada átomo de carbono é compartilhado por três hexágonos, então cada hexágono possui $6/3=2$ átomos de carbono. O

número de átomos por célula unitária é, portanto, igual a $2N$. Na Tabela 2.1 é apresentado um resumo das propriedades dos NTCs como a nomenclatura, número de hexágonos por célula unitária (N), diâmetro e ângulo quiral em função dos índices n e m .

Os SWCNTs apresentam propriedades eletrônicas que dependem diretamente da quiralidade, sendo que os do tipo *armchair* se comportam como sistemas metálicos. Por outro lado, os SWCNTs do tipo *zig-zag* e quiral dependem dos vetores unitários que determinam os valores de n e m , de forma que se $n-m = 3i$ (i inteiro), o SWCNT será semicondutor de *gap* quase nulo. Enquanto que, se $n-m \neq 3i$ o SWCNT será de *gap* de energia variável dependendo do seu diâmetro (FAGAN, 2003; GIRÃO, 2008).

3. CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

A simulação computacional tem se tornado uma ferramenta poderosa na descrição das propriedades dos materiais. De modo especial, cálculos de primeiros princípios se destacam na descrição acurada das propriedades de nanomateriais. Neste Capítulo apresentamos os principais conceitos relacionados à metodologia *ab initio* ou também chamada de primeiros princípios.

3.1 . FUNDAMENTOS DA MECÂNICA QUÂNTICA

Toda informação que pode ser obtida sobre um sistema quântico está contida na sua função de onda. Esta teoria foi proposta por Schrödinger em 1925 e é o marco da mecânica quântica moderna. A função de onda de um sistema, seja ele um átomo, uma molécula ou um sólido, contém toda informação necessária à determinação das propriedades físicas e químicas do sistema. A equação de Schrödinger pode ser escrita como o produto de duas funções, uma dependendo somente das coordenadas espaciais e a outra, dependendo somente do tempo. Nos casos em que o potencial é independente do tempo, a parte espacial, chamada de equação de Schrödinger independente do tempo, e dada pela Equação 3.1:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad 3.1$$

onde, \hat{H} é o operador hamiltoniano, $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda e E é a energia total do sistema.

Os NTCs, assim como sólidos e as moléculas, são formados por um conjunto de N elétrons e M núcleos que interagem coulombianamente entre si. O hamiltoniano para estes sistemas pode ser escrito como (FERNANDEZ, 2006):

$$\hat{H} = \hat{T}_{nuc.} + \hat{T}_{el.} + \hat{V}_{nuc.nuc.} + \hat{V}_{el.el.} + \hat{V}_{el.nuc.} \quad 3.2$$

onde, o primeiro termo é o operador energia cinética dos núcleos, o segundo é o operador energia cinética dos elétrons, o terceiro operador é o potencial de interação coulombiana núcleo-núcleo, o quarto operador corresponde a interação coulombiana elétron-elétron, e o último corresponde a interação coulombiana elétron-núcleo.

Encontrar a verdadeira função de onda para um sistema com muitos átomos, descrito por esse hamiltoniano (Equação 3.2), é um problema de difícil solução, mesmo com os atuais avanços no campo da computação. A aproximação de Born-Oppenheimer, o modelo de Thomas-Fermi e a DFT são comumente empregados para resolver este problema.

Neste trabalho utilizamos o Programa SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms*), o qual utiliza outras aproximações (pseudopotencial, supercélula e funções de base) para resolver as equações de Kohn-Sham de forma autoconsistente (SOLER *et al.*, 2002).

3.2. APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Quando tratamos moléculas é comum considerarmos que a cada movimento dos núcleos os elétrons se rearranjam rapidamente em torno deles. Essa consideração (aproximação de Bohr-Oppenheimer) pode ser sempre usada, pois a massa nuclear é muitas vezes maior que a massa dos elétrons. Assim, com núcleos em posições fixas, os elétrons movem-se em um campo de núcleos estáticos. O termo do hamiltoniano que corresponde à energia cinética nuclear (T_n) pode ser desprezado, e o termo devido à repulsão núcleo-núcleo (V_{nn}) é constante (FAGAN, 2003).

Desta forma, o sistema de interesse pode ser pensado como um conjunto de N elétrons, em movimento, interagindo uns com os outros, com energia cinética (T) e interação coulombiana (U), numa região onde existe um campo externo (V) gerado pelos núcleos fixos. Nesta aproximação, o hamiltoniano eletrônico para o sistema particular poderá ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \quad 3.3$$

Os termos T e U são universais, isto é, têm a mesma forma qualquer que seja o sistema de muitos elétrons em questão:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_{\vec{r}_i}^2, \text{ é o operador energia cinética de interação dos elétrons;}$$

$$\hat{U} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \sum_{(j \neq i)}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \text{ é o operador energia de interação elétron-elétron;}$$

$$\hat{V} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|}, \text{ é o operador potencial de interação íon-elétron.}$$

A informação que especifica as características particulares de um sistema está contida inteiramente em V , que representa a energia de interação entre os elétrons e os núcleos.

3.3. MODELO DE THOMAS-FERMI

A aproximação de Thomas-Fermi consiste em um modelo estatístico quântico de elétrons, ou seja, que considera a nuvem eletrônica um gás uniforme de elétrons. Eles desenvolveram de forma independente, um procedimento muito simples para calcular a energia cinética, baseado em um sistema fictício de densidade eletrônica constante (FAGAN, 2003).

- a) As correções relativísticas são desprezíveis;
- b) No átomo há um campo efetivo dado por um potencial v , que depende somente da distância r ao núcleo de carga nuclear Z , tal que $v \rightarrow 0$ quando $r \rightarrow \infty$ e $v \rightarrow Ze$ quando $r \rightarrow 0$;
- c) Os elétrons estão distribuídos uniformemente num espaço de fase de dimensão seis, onde cada par de elétrons ocupa um volume de h^3 , sendo h a constante de Planck;
- d) O potencial v é determinado por si mesmo, pela carga nuclear e por sua distribuição eletrônica.

Considerando um gás de elétrons livres confinados em uma caixa cúbica de lado $L = V^{1/3}$, um sistema no estado fundamental, composto de N elétrons, os orbitais ocupados são representados por pontos no interior de uma esfera no espaço dos vetores de onda k , cuja solução é dada por ondas planas, obtém que a energia do sistema é:

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad 3.4$$

onde \hbar é a constante de Planck e $k = |\vec{k}|$.

Impondo-se as condições de contorno nas três direções, obtém-se que os vetores de onda permitidos no espaço recíproco são múltiplos de $2\pi/L$ e que cada ponto \vec{k} ocupa um volume dados por $\Omega_k = 2\pi^3/L$. O volume total é o de uma esfera de raio k_F ($\Omega_T = 4/3\pi k_F^3$). Para um total de N elétrons, considerando que cada estado k contenha elétrons com spin α e spin β temos:

$$N = 2 \frac{\Omega_T}{\Omega_k} = \frac{k_F^3 V}{3\pi^2} \quad 3.5$$

Obtemos assim que a densidade eletrônica é dada por:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad 3.6$$

Podemos obter k_F em função da densidade (n) através da equação:

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad 3.7$$

O modelo de Thomas-Fermi é uma aproximação que considera somente a energia cinética de forma quântica, enquanto as contribuições das interações núcleo-elétron e elétron-elétron recebem um tratamento clássico.

3.4. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Hohenberg e Kohn (1964) propuseram uma teoria para calcular a energia de um conjunto de elétrons sob a influência de um potencial externo gerado pelos íons. Kohn e Sham (1965) fundamentaram a DFT, que será usada para a resolução do problema que envolve muitos átomos, na qual a grandeza fundamental não é a função de onda, mas a densidade eletrônica (n).

3.4.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

A DFT se baseia nos teoremas propostos por Hohenberg e Kohn. O *primeiro teorema* diz que a densidade de carga do estado fundamental $n(\vec{r})$ é determinada de modo unívoco, a menos de uma constante aditiva, a partir do potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$.

Para um sistema de N elétrons, o potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ define a estrutura nuclear do sistema e fixa completamente o hamiltoniano eletrônico. Se conhecermos N e $v(\vec{r})$ podemos, portanto, determinar todas as propriedades do estado fundamental (não degenerado). O número de elétrons é definido como um funcional da densidade eletrônica:

$$N[n] = \int n(\vec{r}) d\vec{r} \quad 3.8$$

Para provar o *primeiro teorema* de HK é usada a *prova por absurdo*: considere dois potenciais externos $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$, que diferem apenas por uma constante e que dão origem à mesma densidade eletrônica do estado fundamental $n(\vec{r})$. Os potenciais correspondem aos hamiltonianos \hat{H} e \hat{H}' e as respectivas funções de onda Ψ e Ψ' . Considerando Ψ a função de onda do estado fundamental temos:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle \quad 3.9$$

$$E_0 = \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad 3.10$$

$$E_0 = E'_0 + \int n(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d\vec{r} \quad 3.11$$

Considerando Ψ' a solução do problema, encontramos analogamente:

$$E'_0 = E_0 + \int n(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d\vec{r} \quad 3.12$$

Somando os dois resultados obtemos:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \Rightarrow \text{Absurdo} . \quad 3.13$$

O resultado é uma contradição matemática e, portanto não podem existir dois potenciais externos diferentes que gerem a mesma densidade $n(\vec{r})$ para o estado fundamental.

O *segundo teorema* diz que a energia do estado fundamental $E_0[n]$ obedece a um princípio variacional e é mínima para a densidade $n(\vec{r})$ correta. Tomemos por exemplo uma densidade eletrônica $\bar{n}(\vec{r})$, de modo que $\bar{n}(\vec{r}) > 0$ e $\int \bar{n}(\vec{r})d\vec{r} = N$, a energia total será sempre maior ou igual à energia exata do sistema, ou seja, $E[\bar{n}] \geq E[n] = E_0$.

A energia do sistema é obtida minimizando a equação:

$$E[n] = \int v_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[n] \quad 3.14$$

O funcional de *HK* corresponde à soma dos valores esperados para as energias, cinética e repulsão coulombiana, dos elétrons no estado fundamental:

$$F_{HK}[n] = T[n] + V_{ee}[n] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle \quad 3.15$$

3.4.2. Formalismo de Kohn-Sham

De acordo com Carara (2006), os teoremas de HK demonstraram que existe uma densidade eletrônica de estado fundamental, porém não fornecem informação de como o funcional que gera a energia do estado fundamental pode ser obtido. Foram Kohn e Sham (1965) quem introduziram o conceito de sistema de referencial não interagente, que possui a mesma densidade eletrônica do sistema real interagente. Outra idéia fundamental proposta foi a de utilizar um conjunto de orbitais para representar a densidade eletrônica.

De acordo com Kohn e Sham (KS) a energia cinética $T[n]$ pode ser decomposta em uma parte que representa a energia cinética de um sistema de partículas não-interagentes $T_s[n]$, e outra que contém o resto da energia cinética $T_c[n]$, devida a interação elétron-elétron:

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n] \quad 3.16$$

e o potencial de interação elétron-elétron, $V_{ee}[n]$, pode ser representado por uma parte clássica conhecida como potencial de Hartree, $U_H[n]$, e uma contribuição não-clássica, $U_{xc}[n]$, que contém os efeitos da consideração da auto-interação e de correlações eletrônicas (*coulombiana*) e de troca (*exchange*):

$$U[n] = U_H[n] + U_{xc}[n] \quad 3.17$$

A partir destas considerações, o funcional de HK pode ser descrito por:

$$F[n] = T_s[n] + U_H[n] + E_{xc}[n] \quad 3.18$$

onde $T_s[n]$ representa a energia cinética de um sistema de partículas não interagente, $U_H[n]$ é o potencial elétron-elétron (potencial de Hartree), e $E_{xc}[n] = T_c[n] + U_{xc}[n]$ inclui todas as correções.

O hamiltoniano eletrônico do sistema de referência não interagente pode ser descrito por:

$$\hat{H}_S = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v_S(\vec{r}) \quad , \quad 3.19$$

onde o hamiltoniano de um elétron é dado por:

$$\hat{h}_S = \frac{1}{2} \nabla^2 + v_S(\vec{r}) \quad . \quad 3.20$$

A função de onda exata para o sistema é obtida pelo produto antissimetrizado das N funções de onda de um elétron, representado pelo determinante de Slater, onde as funções $\psi_i(\vec{r})$ são os N orbitais de Kohn-Sham.

Os orbitais são portanto obtidos por meio de uma equação de autovalores para um elétron:

$$\hat{H}_{KS}\psi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}, n) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad 3.21$$

onde o potencial efetivo

$$V_{eff}(\vec{r}, n) = V_{ion}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}, n) \quad . \quad 3.22$$

Impondo também que as autofunções $\psi_i(\vec{r})$ sejam ortonormais ($\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$). O potencial $V_{xc}(\vec{r}, n)$, é o potencial de troca e correlação, é definida da seguinte derivada funcional:

$$V_{xc}(\vec{r}, n) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad . \quad 3.23$$

Conhecendo a energia de troca e correlação, sua derivada funcional com respeito à densidade nos permitira introduzir um potencial que incluirá de maneira exata os efeitos de troca e correlação.

A forma final da energia total de KS, descontando-se a contagem dupla da interação elétron-elétron, é dada por:

$$E[n] = \sum_i^{occ} \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n] - \int V_{xc}(\vec{r}, n)n(\vec{r})d\vec{r} \quad . \quad 3.24$$

3.4.3. Aproximações para o Termo de Troca-Correlação

Obtidas as equações de Kohn-Sham, a aplicabilidade da DFT depende diretamente da escolha de uma boa aproximação (que implica em simplicidade e precisão tão grande quanto possíveis) para o termo de troca-correlação. A aproximação mais simples para o termo de troca-correlação é a LDA. Nesta aproximação o sistema não homogêneo é dividido em pequenos volumes, que chamamos de células e dentro destas células a energia é calculada considerando a densidade como sendo aquela de um gás homogêneo, ou seja, a densidade é uniforme na região considerada.

Assim, ao somarmos sobre todas as células teremos uma aproximação para o termo de troca-correlação do sistema como um todo. Matematicamente tem-se:

$$V_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \sum_i v_{xc}[n] \left(\frac{N_i}{V_i} \right) \quad , \quad 3.25$$

onde

$$v_{xc}[n] = \frac{V_{xc}^{\text{hom}}[n]}{N} \quad 3.26$$

representando a energia de troca e correlação por partícula de um sistema homogêneo e,

$$n_i = \frac{N_i}{V_i} \quad 3.27$$

é a densidade eletrônica de cada célula.

Desta forma, para $N_i \rightarrow 0$, $V_i \rightarrow 0$ e, conseqüentemente, $n_i \rightarrow n$. Pode-se também escrever que:

$$V_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r}) v_{xc}[n(\vec{r})] d\vec{r} \quad 3.28$$

Na expressão 3.28, a função $V_{xc}[n(r)]$ é tratada separadamente, ou seja, $V_{xc}[n(r)] = V_x[n(r)] + V_c[n(r)]$.

A contribuição do termo de troca (*exchange*) é bem conhecida e dada por,

$$v_{xc}[n(\vec{r})] = \frac{3e^2}{16\pi\epsilon_0} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}}, \quad 3.29$$

que é a energia de *exchange* para um gás de elétrons homogêneo. O termo de correlação é mais complexo e não pode ser determinado exatamente nem mesmo para o caso particular de um gás de elétrons homogêneo.

Com isso, aproximações para este termo devem ser efetuadas, e uma das mais utilizadas é a parametrização de Perdew e Zunger (1981) e Perdew e Wang (1991) para um gás de elétrons homogêneo. Nos nossos cálculos, esta será a aproximação utilizada.

A princípio poderia se pensar que esta aproximação deve ser válida somente para sistemas onde a densidade eletrônica não varia muito, porém de maneira surpreendente ela descreve satisfatoriamente sistemas atômicos, moleculares e cristalinos onde a densidade de partículas varia rapidamente com a posição. Existe uma série de características bem estabelecidas acerca desta aproximação que são de caráter geral. Dentre elas pode-se afirmar que a LDA (COLLUSSI, 2008):

- Descreve muito bem sistemas homogêneos sendo que tende a superestimar as energias de ionização em átomos e as energias de ligação em moléculas e sólidos, com erros de 10 a 20%.
- Subestima o valor da constante de rede em sólidos entre 1 a 3%.
- Os módulos de compressibilidade (*bulk modulus*) são subestimados entre 8 e 18%.
- Subestima o valor da faixa proibida de energia (gap de energia) nos semicondutores e isolantes na ordem de 30% podendo chegar até 50%.

A aproximação LDA é anterior a DFT, pois nos cálculos de Thomas-Fermi esta aproximação já foi utilizada para descrever a energia cinética.

A aproximação da densidade local pode ser generalizada de forma a incluir o spin (LSDA - *Local Spin Density Approximation*), e então a expressão 3.26 passa a ser,

$$V_{xc}[n \uparrow, n \downarrow] = \int n \uparrow(\vec{r}) n \downarrow(\vec{r}) v_{xc}[n \uparrow(\vec{r}), n \downarrow(\vec{r})] d\vec{r}, \quad 3.30$$

onde, como é convencional, $n \uparrow$ é a densidade eletrônica para spin up e $n \downarrow$ a densidade eletrônica para spin *down*.

3.5. PSEUDOPOTENCIAL

A teoria do pseudopotencial consiste em substituir o potencial externo devido aos núcleos e os efeitos dos elétrons de caroço, fortemente ligados, por um pseudopotencial iônico atuando sobre os elétrons de valência. Os elétrons de caroço, que estão mais próximos do núcleo, praticamente não se modificam quando levados para diferentes ambientes químicos, apenas os elétrons de valência participam das ligações químicas.

O conceito de pseudopotencial pode ser aplicado no formalismo da DFT de Kohn-Sham para reproduzir os mesmos cálculos do problema real (que levam em conta todos os elétrons). O objetivo da teoria é encontrar pseudopotenciais que representem fielmente as propriedades de espalhamento dentro de um desejado intervalo de energia e que sejam transferíveis, isto é, que o pseudopotencial construído em um meio (usualmente o átomo) possa descrever as propriedades de valência em diferentes meios, como átomos, íons, moléculas e sólidos (FAGAN, 2003).

O método do pseudopotencial, em sua proposta inicial, consiste em simplificar cálculos muito trabalhosos no procedimento de ortogonalização de ondas planas com as funções de estado de caroço. Os *pseudopotenciais ab initio de norma conservada* são os mais utilizados nos cálculos com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Os pseudopotenciais de norma conservada possuem as seguintes propriedades (Troullier e Martins, 1966):

- a) os autovalores de energia obtidos para os estados de valência atômicos devem ser por construção iguais aos autovalores obtidos com o pseudopotencial;
- b) as autofunções relativas à “solução exata” e à solução obtida com o pseudopotencial devem ser iguais para distâncias r acima de um raio de corte r_c devidamente escolhido;
- c) as integrais de 0 a r , $r < r_c$ das densidades de carga da “solução exata” devem ser iguais às das soluções com pseudopotenciais;
- d) A pseudofunção de onda obtida através do pseudopotencial não pode conter nodos, garantindo assim uma configuração suave para o pseudopotencial.

Podemos escrever o Hamiltoniano como:

$$\hat{H}^{ps} = \hat{T} + \hat{V}^{ps} \quad 3.31$$

Sendo o pseudopotencial

$$\hat{V}^{ps} = \hat{V} + \hat{V}_R \quad 3.32$$

onde V é um potencial atrativo e V_R um potencial repulsivo, que cancela parte de V , resultando em um potencial efetivo menos atrativo.

De outra forma, resumindo, podemos dizer que o método do pseudopotencial consiste em substituir a função de onda “exata” por uma pseudofunção, acrescida de uma combinação de estados de caroço,

$$|\Psi\rangle = |\Phi\rangle + \sum_c a_c |\Phi_c\rangle \quad 3.33$$

Por definição as funções devem ser ortonormais:

$$\langle \Phi_c | \Psi \rangle = 0 \quad , \quad 3.34$$

e

$$a_c = -\langle \Phi_c | \Phi \rangle \quad 3.35$$

gerada a partir do pseudopotencial V^{ps} .

3.5.1. Pseudopotencial de Troullier-Martins

No desenvolvimento de um pseudopotencial suave de norma conservada o primeiro passo é fazer com que a pseudofunção de onda dentro do raio de corte r_c seja uma função analítica $p(r)$, que se comporta como r^l para r pequeno e não tenha nodos.

Troullier e Martins (1991) generalizaram o procedimento e aumentaram a ordem do polinômio $p(r)$ de ordem 4 em r , para ordem 6 em r^2 :

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}. \quad 3.36$$

Os coeficientes c_n são obtidos das condições:

- a) Conservação da norma.
- b) Continuidade da pseudofunção de onda e de suas quatro primeiras derivadas em r_{ct} , o que acarreta na continuidade do pseudopotencial blindado.
- c) Curvatura nula do pseudopotencial blindado na origem $r = 0$.

Com tais procedimentos, se obtém pseudopotenciais que podem ter raios de corte maiores. Assim, a convergência é bem mais rápida.

3.6. FUNÇÕES BASE

As funções base mais conhecidas são as ondas planas e os orbitais do tipo gaussianos e de Slater. Para sistemas cristalinos a função base mais utilizada tem sido as ondas planas que reproduzem as condições periódicas de contorno usadas em cálculos de estrutura eletrônica para sistemas cristalinos. Entretanto, estas funções de onda apresentam uma grande desvantagem, pois é necessário um grande número de ondas planas para descrever a maioria dos átomos na natureza.

As funções base do tipo gaussianas têm a vantagem de serem muito eficientes e aplicáveis para todos os elementos da tabela periódica. Outra vantagem de bases tipo gaussiana é que elas tornam a matriz hamiltoniana esparsa com o aumento do sistema. Esta característica é importante para o desenvolvimento de metodologias de escalonamento linear. A principal desvantagem para este tipo de base é a falta de sistemática para a convergência.

Outro tipo de funções base é orbital atômico numérico (Slater), que são mais flexíveis que os orbitais do tipo gaussiano. A localização das funções base é assegurada pela imposição de uma condição de contorno, pela adição de um potencial de confinamento ou pela

multiplicação de orbitais de átomos livres por uma função de corte. Desta forma, descrevemos três principais características para o conjunto de base de orbitais atômicos: tamanho, alcance e a forma radial (SOLER *et al.*, 2002).

3.6.1. Base de orbitais atômicos

O SIESTA usa bases localizadas numéricas ou gaussianas (SOLER, *et al.*, 2002). Em nosso trabalho utilizamos apenas bases numéricas estritamente localizadas. Os orbitais de Kohn-Sham, ϕ_{KS} , podem ser expandidos em funções de base ϕ , que são os pseudoorbitais atômicos. Por sua vez, estes orbitais são expandidos em outras funções, as funções gaussianas que são representadas pelos seus expoentes zeta (ζ). Cada orbital é expandido em uma combinação linear de ζ , o que nos fornece uma maior liberdade variacional para o problema.

Assim, o número de ζ dá nome a base atômica, no SIESTA. Uma única função ζ constitui uma SZ (*single zeta*), duas funções ζ constituem uma DZ (*dupla zeta*), e assim sucessivamente. As bases menos rigorosas (por exemplo, SZ) tornam os cálculos mais rápidos. Bases mais rigorosas demandarão um esforço computacional maior, porém a precisão é melhorada.

Funções que correspondem a um momento angular superior podem ser adicionadas às funções de base, para garantir flexibilidade aos orbitais dos elétrons de valência quando estes formam ligações químicas. Estas funções são chamadas de funções de polarização. A base utilizada nesta dissertação é uma dupla zeta com uma função de polarização (DZP).

3.6.2. Raio de corte dos orbitais

O problema é encontrar uma maneira sistemática e eficiente de definir todos os raios de corte das funções de base, sendo que a precisão e a eficiência dos cálculos dependem desse raio (SOLER *et al.*, 2002). O procedimento consiste então em definir todos os raios em função de um único parâmetro chamado de deslocamento de energia (*energy shift*), que é o deslocamento de energia que cada orbital experimenta quando confinado a uma esfera finita. Essa esfera define todos os raios de uma maneira balanceada e permite a convergência sistemática das quantidades físicas para a precisão desejada, ou seja, fazendo um cálculo atômico com uma base numérica os autovalores atômicos deverão ser iguais aos orbitais sem o corte na função base até uma determinada diferença escolhida para o *energy shift*. Quanto

menor for o *energy shift* mais rigorosa deverá ser a base, portanto mais estendidas serão as funções base e maior será o raio de corte do pseudoorbital atômico (FAGAN, 2003).

Uma das grandes vantagens de escolhermos orbitais atômicos localizados (orbitais que se anulam acima de um determinado raio de corte) é que as interações estendem-se a um alcance finito de camadas de vizinhos reduzindo consideravelmente o custo computacional das simulações.

4. TEORIA DA ELASTICIDADE

As propriedades mecânicas dos NTCs têm sido descritas pela literatura através de um modelo de sólido contínuo (YAKOBSON *et al.*, 1996). Neste Capítulo serão apresentados os fundamentos de mecânica dos sólidos contínuos, com ênfase nas propriedades elásticas.

4.1. ELASTICIDADE

Sólidos, em oposição aos fluidos, são conjuntos conexos de material que possuem forma definida. Em um determinado instante o sólido (NTCs, por exemplo) pode ser caracterizado por um conjunto contínuo de pontos materiais (P) que são identificados pela posição que ocupam no espaço físico tridimensional. Os sólidos são considerados rígidos quando a distância relativa entre quaisquer dois de seus pontos materiais não se altera no tempo, caso contrário são chamados deformáveis (AZEVEDO, 2006).

Materiais elásticos são aqueles que possuem o seguinte comportamento quando tensionados:

- a) Ao se aplicar uma tensão (σ) sobre o material, este se deformará imediatamente.
- b) Se a tensão aplicada sobre o material permanecer constante, a sua deformação (ϵ) também permanecerá constante.
- c) Caso a tensão aplicada sobre o material seja removida, este retornará imediatamente para o seu estado original sem a necessidade da atuação de uma força externa neste processo.

Isso implica que o processo de deformação de um material elástico ocorre com aparecimento de deformações imediatas e reversíveis, sem a dissipação de energia na forma de calor. Esta aproximação é muito utilizada na construção de modelos constitutivos de materiais, especialmente para situações nas quais as deformações e tensões envolvidas são pequenas.

Entende-se por deformação imediata aquela em que aparecem instantaneamente as tensões correspondentes e permanecem constantes ao longo do tempo se as tensões também permanecerem. Deformações reversíveis são as que se anulam quando as correspondentes tensões que as causaram se anularem, ou seja, as deformações desaparecem completamente no descarregamento da tensão.

Quando o material apresenta uma relação entre a tensão e a deformação na forma $\sigma = E\varepsilon$, tal que E é uma constante (Figura 4.1-a), diz-se que o material apresenta elasticidade linear. Se existe uma função que define univocamente σ a partir de ε de modo que, quando $\varepsilon = 0$ se tenha obrigatoriamente $\sigma = 0$, tal que a relação tensão deformação seja descrita da forma $\sigma = \sigma(\varepsilon)$, tem-se, então, elasticidade não-linear (Figura 4.1-b).

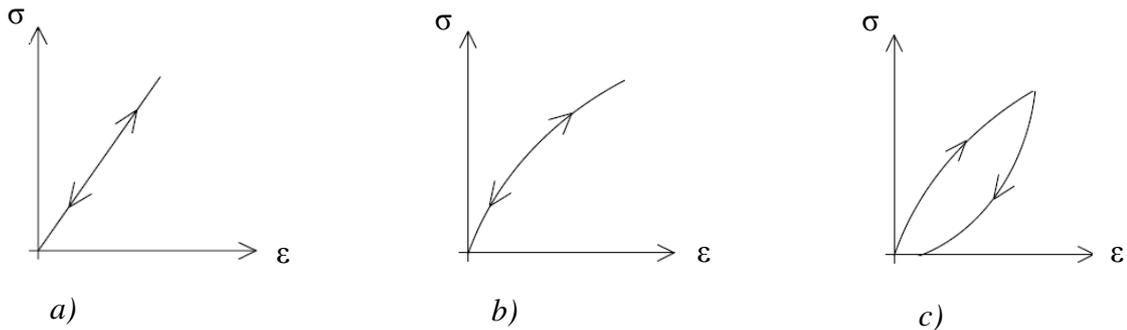


Figura 4.1. Diagramas tensão x deformação: a) elasticidade linear, b) elasticidade não-linear, c) plasticidade (AZEVEDO, 2006).

No diagrama *c* da Figura 4.1 observa-se que no alívio das tensões há uma parcela da deformação que não desaparece. Em geral, existe uma tensão de escoamento a partir da qual aparecem deformações não reversíveis. Plasticidade é o fenômeno que descreve o aparecimento de deformações imediatas não reversíveis.

4.1.1. Energia de Deformação

Quando um material elástico é comprimido ou distendido por forças externas sabe-se da Termodinâmica que deve existir uma função W (PIMENTA, 2006), a energia de deformação específica, em um ponto material P , de dimensões infinitesimais, no qual agem tensões normais e cisalhantes, cuja diferencial dW tem a forma exata dada por:

$$dW = \sigma_x d\varepsilon_x + \sigma_y d\varepsilon_y + \sigma_z d\varepsilon_z + \tau_{xy} d\gamma_{xy} + \tau_{xz} d\gamma_{xz} + \tau_{yz} d\gamma_{yz} \quad 4.1$$

As tensões σ_x , σ_y e σ_z são as tensões normais na direção dos eixos principais, e τ_{ij} as respectivas tensões cisalhantes nos planos especificados. Associadas as tensões são definidos os deslocamentos ε_i e as distorções γ_{ij} sofridas pelo ponto material. No caso geral se tem a elasticidade não-linear, cuja solução apresentará certa complexidade.

No caso da tração ou compressão simples não há dificuldade em resolver a equação, pois qualquer que seja a função que descreve a relação *tensão x deformação* a diferencial $\sigma(\varepsilon)d\varepsilon$ é uma diferencial exata, por se ter apenas uma variável independente.

Os NTCs são descritos pela literatura como material elástico linear até um limite de deformação, a partir do qual há mudança para elástico não-linear (YAKOBSON *et al.*, 1996). Devido à complexidade do problema não-linear, no âmbito deste trabalho, será tratada somente a *elasticidade linear*.

Um material é elástico, portanto, se existir uma função W exclusivamente das componentes do tensor das deformações (D),

$$W = W(\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z, \gamma_{xy}, \gamma_{xz}, \gamma_{yz}) \quad 4.2$$

tal que as tensões sejam dadas pelas derivadas parciais de W em relação as deformações correspondentes:

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \frac{\partial W}{\partial \varepsilon_x} & \tau_{xy} &= \frac{\partial W}{\partial \gamma_{xy}} \\ \sigma_y &= \frac{\partial W}{\partial \varepsilon_y} & \tau_{xz} &= \frac{\partial W}{\partial \gamma_{xz}} \\ \sigma_z &= \frac{\partial W}{\partial \varepsilon_z} & \tau_{yz} &= \frac{\partial W}{\partial \gamma_{yz}} \end{aligned} \quad 4.3$$

Quando W é uma forma quadrática das componentes de D as derivadas serão lineares e homogêneas, resultando a elasticidade linear, cujas equações constitutivas têm a forma:

$$\begin{aligned} \sigma_x &= C_{11}\varepsilon_x + C_{12}\varepsilon_y + C_{13}\varepsilon_z + C_{14}\gamma_{xy} + C_{15}\gamma_{xz} + C_{16}d\gamma_{yz} \\ \sigma_y &= C_{21}\varepsilon_x + C_{22}\varepsilon_y + C_{23}\varepsilon_z + C_{24}\gamma_{xy} + C_{25}\gamma_{xz} + C_{26}d\gamma_{yz} \\ \sigma_z &= C_{31}\varepsilon_x + C_{32}\varepsilon_y + C_{33}\varepsilon_z + C_{34}\gamma_{xy} + C_{35}\gamma_{xz} + C_{36}d\gamma_{yz} \\ \tau_{xy} &= C_{41}\varepsilon_x + C_{42}\varepsilon_y + C_{43}\varepsilon_z + C_{44}\gamma_{xy} + C_{45}\gamma_{xz} + C_{46}d\gamma_{yz} \\ \tau_{xz} &= C_{51}\varepsilon_x + C_{52}\varepsilon_y + C_{53}\varepsilon_z + C_{54}\gamma_{xy} + C_{55}\gamma_{xz} + C_{56}d\gamma_{yz} \\ \tau_{yz} &= C_{61}\varepsilon_x + C_{62}\varepsilon_y + C_{63}\varepsilon_z + C_{64}\gamma_{xy} + C_{65}\gamma_{xz} + C_{66}d\gamma_{yz} \end{aligned} \quad 4.4$$

Como se deve ter

$$\frac{\partial^2 W}{\partial \varepsilon_x \partial \varepsilon_y} = \frac{\partial^2 W}{\partial \varepsilon_y \partial \varepsilon_x} \quad 4.5$$

e

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon_x} \left(\frac{\partial W}{\partial \varepsilon_y} \right) = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_y} \left(\frac{\partial W}{\partial \varepsilon_x} \right) \quad 4.6$$

deve-se ter, portanto

$$\frac{\partial \sigma_y}{\partial \varepsilon_x} = \frac{\partial \sigma_x}{\partial \varepsilon_y} \quad 4.7$$

Demonstra-se assim que $C_{12} = C_{21}$. De forma análoga se pode mostrar que para $i \neq j$ deve-se ter $C_{ij} = C_{ji}$. O maior número possível de constantes elásticas que se pode ter na elasticidade linear é, portanto, 21.

O material apresenta isotropia elástica quando os coeficientes de C são invariantes frente a mudanças do sistema de referência, isto é, quando todos os planos são planos de simetria. Neste caso o número de constantes elásticas cai para 2. Neste caso o tensor C depende apenas de duas constantes, λ e μ , denominadas Constantes de Lamé. Assim, para um material elástico e isotrópico, o tensor C pode ser escrito na seguinte forma (ROVERE, 2009):

$$T_{ij} = \lambda \cdot e + 2 \cdot \mu \cdot \varepsilon_{ij}, \quad 4.8$$

onde $e = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$ é o 1º invariante do tensor de deformações, que fornece a variação volumétrica do corpo sólido: $e = \frac{V - V_0}{V_0}$, sendo V_0 o volume inicial (configuração não deformada) e V o volume da configuração deformada. As constantes elásticas de Lamé podem ser expressas em termos de constantes mais conhecidas: o módulo de elasticidade longitudinal, E , e o coeficiente de Poisson, ν , conforme mostra a Equação 4.9.

$$\mu = G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad e \quad \lambda = \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad 4.9$$

A constante G é conhecida como módulo de elasticidade transversal ou de cisalhamento.

Conhecidas as constantes elásticas e as tensões que atuam sobre um material, podemos definir as seguintes equações constitutivas (PIMENTA, 2006):

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_x &= \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)] & \gamma_{xy} &= \frac{i}{G} \tau_{xy} \\ \varepsilon_y &= \frac{1}{E} [\sigma_y - \nu(\sigma_x + \sigma_z)] & \gamma_{xz} &= \frac{i}{G} \tau_{xz} \\ \varepsilon_z &= \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)] & \gamma_{yz} &= \frac{i}{G} \tau_{yz} \end{aligned} \right\} \quad 4.10$$

Considere-se, por exemplo, um NTC contido em uma célula cúbica sujeito apenas a tensão normal σ_1 , onde o eixo longitudinal do tubo coincide com o eixo principal x_1 da célula, conforme nos mostra a Figura 4.2:

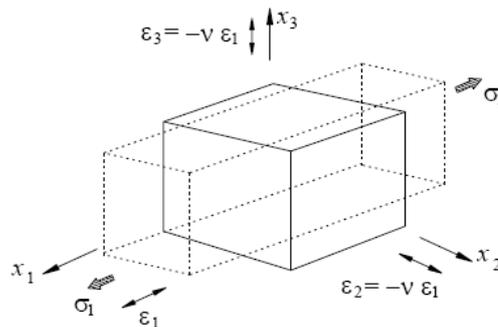


Figura 4.2. Solicitação de tração provocando alongamento no x_1 e contração nos eixos ortogonais a este (FIGUEIREDO, 2006).

Para uma tensão normal de tração (positiva) está associado um alongamento na direção da tensão (deformação positiva), e respectivos encurtamentos (deformação negativa) nas direções ortogonais, que são proporcionais ao alongamento (Figura 4.2). O coeficiente de

Poisson (ν) é o quociente entre a extensão transversal e a extensão longitudinal. O coeficiente de Poisson é adimensional.

O módulo de elasticidade longitudinal corresponde à tensão normal, que se tem de aplicar numa dada direção, para se obter uma extensão unitária nessa direção. No caso da tração simples tem-se $\sigma_x = \sigma_y = 0$. As deformações são então dadas por:

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E} \sigma_z, \quad \varepsilon_y = -\frac{\nu \sigma_z}{E}, \quad \varepsilon_z = \frac{\nu \sigma_z}{E} \quad 4.11$$

4.1.2. Energia de deformação elástica na tração axial

De acordo com Fagan (2003), a energia de deformação elástica (W) corresponde à variação da Energia Total (Energia total de um nanotubo deformado menos a energia total deste nanotubo relaxado). A energia de deformação pode ser entendida como a parte da energia mecânica, armazenada nas ligações dos átomos, através do trabalho realizado pelas forças externas por unidade de volume. Assim, a energia acumulada no nanotubo elasticamente será dada pela Equação 4.12:

$$\frac{W}{V} = U_0 - U_{deformado}, \quad 4.12$$

onde W é o trabalho elástico, U_0 corresponde à energia do nanotubo relaxado (condição de mínimo de energia), $U_{deformado}$ corresponde à energia acumulada nas ligações dos átomos devido à deformação e V é o volume do sólido. Para determinarmos a energia dos NTCs (U), deformados e sem deformações, utilizou-se a abordagem teórica de cálculo de primeiro princípios, fazendo uso da DFT e outras aproximações realizadas pelo programa SIESTA.

Considerando uma solicitação de *tração axial*, devido a força F , a energia elástica corresponde a variação ocorrida na energia do sólido (NTC), desde a condição relaxada (L_0) até atingir a configuração deformada (L), podemos então escrever:

$$\frac{W}{V} = \frac{1}{V} \int F dL = \int_0^L \frac{F}{A_0} \frac{dL}{L_0} = \int_0^\varepsilon \sigma d\varepsilon = \frac{1}{2} \sigma \varepsilon \quad 4.13$$

Inicialmente consideramos um NTC contido em uma célula cúbica. Sabemos, porém, que o material tem a forma de um cilindro vazado. O volume do NTC é definido, portanto, pelo seu comprimento, que corresponde ao comprimento da célula unitária, e pela sua espessura. Podemos então descrever os MWCNTs como sendo formados por um conjunto de cascas discretas (YAKOBSON *et al.*, 1996).

4.1.3. Modelo de Cascas Discreto

Para fins de simulação computacional é definida uma célula que contém a molécula ou sólido que se deseja estudar. No eixo longitudinal (z) o tamanho da célula é igual ao comprimento da célula unitária do NTC, no plano perpendicular (que contém a circunferência do nanotubo), porém a célula é construída com dimensões superiores as dimensões do nanotubo para se evitar a interferência dos tubos vizinhos (supercélula). Assim, o volume do sólido considerado na análise das propriedades elásticas é maior do que o real. Como os nanotubos são cilindros ocios, o volume interno também não contém sólido (átomos), devendo ser desconsiderado na análise. Por essa razão, os valores do tensor das tensões calculados pelo SIESTA (SOLER *et al.*, 2002) apresentam valores inferiores aos relatados pela literatura. O erro será maior para os nanotubos de maior diâmetro interno, pois o volume interno que deve ser desconsiderado é maior.

O modelo de cascas discreto (MCD) considera os nanotubos cilindros ocios, cuja espessura das paredes é definida de forma semelhante a dos planos do grafite. A principal característica deste método é o de considerar somente o volume ocupado pelo nanotubo ao invés do volume da célula definida na simulação. Assim, o volume do tubo é obtido através do cálculo da área efetiva ocupada pelas camadas. A Figura 4.3 mostra a discretização das camadas de um DWCNT formado pelos SWCNT (5,5) e pelo SWCNT (10,10).

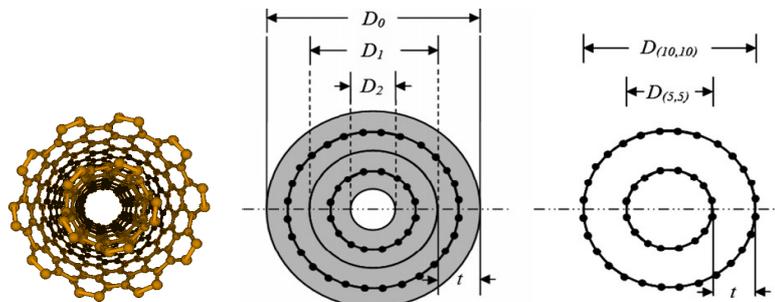


Figura 4.3. Discretização das camadas de DWCNT (YAKOBSON *et al.*, 1996).

Considerando na discretização que os SWCNTs estão afastadas de um valor t igual ao parâmetro de rede do grafite ($3,35\text{\AA}$), a área efetiva corresponde a A_0 menos a área A_2 , sendo a primeira definida pela circunferência de diâmetro D_0 e a segunda pela circunferência de diâmetro D_2 (área do vazado). O volume da nanoestrutura é obtido multiplicando-se a área efetiva pelo comprimento do tubo.

O volume de uma única casca (SWCNT) é dado por $V = \pi R_i t L$, onde R_i é o raio da casca, t é a distância entre os planos do grafite ($3,35\text{\AA}$) e L é o comprimento do SWCNT. O volume de um MWCNT pode ser obtido pela soma dos volumes dos SWCNTs que o compõem.

4.2. LEI DE HOOKE

A Lei de Hooke descreve matematicamente o comportamento experimental de determinados materiais, nos quais a deformação (ϵ) é praticamente proporcional à tensão (σ). A constante de proporcionalidade, Y , é chamada de módulo de Young.

$$\sigma = Y\epsilon \quad 4.14$$

Como a deformação é adimensional, o módulo de Young tem as mesmas dimensões da tensão (MPa ou GPa). Observa-se na Equação 4.14 que Y é uma constante com as mesmas características do módulo de elasticidade. Podemos considerar o módulo de elasticidade como uma aproximação do módulo de Young, pois os sólidos possuem grãos, vazios e imperfeições na rede cristalina.

O fenômeno da elasticidade é baseado nas propriedades estruturais do cristal (tipo de ligação e arranjo atômico, parâmetro de rede, planos, etc.). Para se analisar os fatores que influenciam o módulo de Young são necessários que se compreenda o significado físico desta propriedade que está associada à variação da distância entre os átomos (AGUILAR *et al.*, 2006), ou seja, a força que mantém os átomos ligados varia com essa distância.

4.2.1. Comprimento de ligação, força e energia de ligação

Os átomos nos sólidos e cristais são mantidos juntos por ligações que se comportam como molas. Nos NTCs todos os átomos de carbono possuem três ligações, podendo cada uma ser representada por uma mola (ligação covalente) como mostra a Figura 4.4.

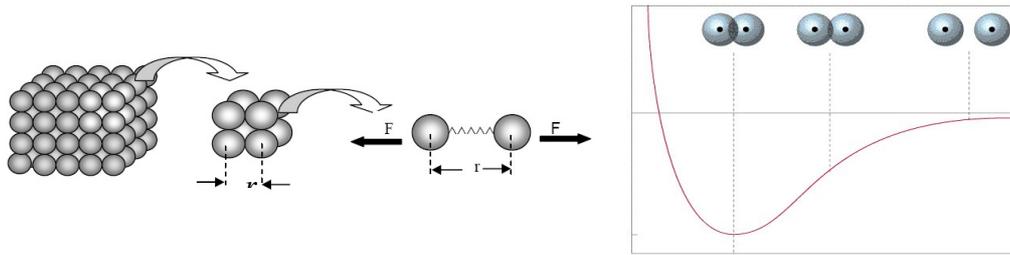


Figura 4.4. Representação das ligações entre os átomos em cristal e variação da energia em função da distância entre os átomos (AGUILAR et al., 2006).

De acordo com Aguilar *et al.* (2006), o comportamento elástico deste sistema, quando solicitado por uma força que comprime ou alonga a mola, apresenta uma proporcionalidade linear entre a força e o deslocamento que ela causa. A rigidez de cada uma das ligações atômicas (S) pode ser definida por:

$$S = \frac{dF}{dr} \quad 4.15$$

onde dF é força de atração ou repulsão introduzida entre os átomos quando os mesmos são afastados de um valor dr em relação à posição de equilíbrio (Figura 4.5).

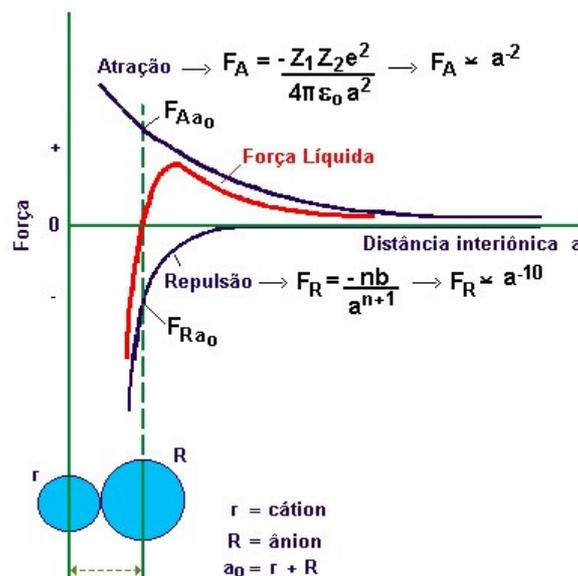


Figura 4.5. Diagrama que descreve a relação entre a força e distância entre os átomos (BERGMAN, 2003).

Para pequenas deformações, S é constante e recebe o nome de constante elástica de ligação (S_0). Isto significa que a força entre dois átomos sujeitos a um pequeno deslocamento, de r a r_0 , onde r_0 é distância de equilíbrio, é obtida por:

$$F = S_0 \int_{r_0}^r dr \quad 4.11$$

então,

$$F = S_0 (r - r_0) \quad 4.12$$

Como F age em uma área na qual existem N ligações (ligações por unidade de área), podemos obter a relação que descreve a tensão que atua sobre um átomo:

$$\sigma = NS_0 (r - r_0) \quad 4.13$$

Convertendo o deslocamento em deformação (ϵ) e considerando que os átomos se tangenciam, N é, então, inversamente proporcional à área média do átomo:

$$\sigma = \left(\frac{S_0}{r_0} \right) \epsilon \quad 4.14$$

Sabendo que há relação entre a tensão e a deformação descreve o módulo de Young, esse pode ser calculado teoricamente a partir da força e da distância entre as ligações:

$$Y = \frac{S_0}{r_0} \quad 4.15$$

Os materiais macroscópicos apresentam certa heterogeneidade, pois são geralmente formados por diferentes fases e grãos. O ensaio de tração, embora sejam medidas propriedades médias do material, é uma boa forma de obtenção do módulo de Young. Embora tenhamos mantido a nomenclatura da referência (AGUILAR *et al.*, 2006) a constante S_0 é mais conhecida por K , e comumente chamada de constante de mola.

5. RESULTADOS

O código computacional utilizado neste trabalho foi o SIESTA, o qual resolve as equações de Kohn-Sham de forma autoconsistente (SOLER *et al.*, 2002). Foi utilizada LDA para o termo de troca e correlação (PERDEW e ZUNGER, 1981), pois conduz a comprimentos de ligação condizentes com os obtidos experimentalmente (TOURNUS, 2005).

Usamos a aproximação de pseudopotenciais possibilitando assim, que os núcleos e elétrons das camadas mais internas fossem congelados (fixos) e para representar os elétrons de valência, usamos uma combinação linear de orbitais atômicos representados por funções base do tipo gaussiano, onde cada orbital é descrito pela contração de duas funções gaussianas. Para possibilitar que ocorra um re-arranjo da nuvem eletrônica utilizamos funções de polarização (momento angular de mais alta ordem, ou seja, d , para os átomos envolvidos). A base utilizada é então definida como dupla-zeta mais polarização (DZP).

Para projetar a densidade de carga no espaço direto e calcular os elementos de matriz do hamiltoniano, foi usada uma malha (*grid*) com uma energia de corte (*Mesh Cutoff*) de 150 Ry (FAGAN, 2003). A interação elétron-carço é descrita pelo pseudopotencial não-local de norma conservada de Troullier-Martins (1966) com o auxílio dos projetores de Kleinman-Bylander. Utilizamos um *Energy Shift* igual de 0,05 eV (SOLER *et al.*, 2002). Consideramos a convergência quando as forças remanescentes em cada coordenada atômica fossem menores que 0,05 eV/Å (FAGAN, 2003).

A célula unitária foi definida em função do diâmetro do nanotubo, sendo construída nas direções perpendiculares ao eixo do nanotubo grande o bastante para evitar a interferência das células adjacentes geradas pelo código computacional.

5.1. PLANEJAMENTO DA SIMULAÇÃO

O número de células e , conseqüentemente, o número de átomos utilizados na parametrização do NTC que se vai estudar, repercute em um maior custo computacional. Tornou-se importante, então, verificar se o número de células mínimo que tornasse exequível o trabalho no que tange os objetivos definidos.

Para verificar se há influência do número de células na energia e nas propriedades elásticas dos NTCs, realizamos simulações para o nanotubo (5,5) com 1, 2 e 4 células. A energia do NTC a cada nível de deformação aplicada é apresentado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Energia (eV) por átomo em função do número de células para o NTC (5,5).

Deformação	1 Célula	2 Células	4 Células
0	-165,378013	-165,369461	-165,3617364
0,005	-165,378876	-165,369768	-165,3633184
0,010	-165,378314	-165,368608	-165,3635935
0,015	-165,376343	-165,366079	-165,3625059
0,020	-165,373021	-165,362296	-165,3600874
0,025	-165,369760	-165,357384	-165,3569072
0,030	-165,364230	-165,351311	-165,3515047
0,040	-165,346227	-165,337145	-165,3389835
0,060	-165,306530	-165,297789	-165,2997161
0,080	-165,245993	-165,243465	-165,2449332
0,100	-165,168685	-165,176703	-165,1764801
Média	-165,335090	-165,327273	-165,3254330

Para determinar se os resultados obtidos para a energia dos nanotubos deformados, considerando os três comprimentos definidos são diferentes, é necessário realizar um teste de hipóteses. São definidas duas hipóteses, a primeira hipótese é a de que a média dos resultados para cada uma das três situações é igual, chamada de H_0 , e uma segunda hipótese, chamada de H_1 , de que essas médias são diferentes (TRIOLA, 2005). Utilizamos o teste F para verificar se os resultados das simulações para o SWCNT (5,5) com diferentes números de células são estatisticamente diferentes. A Tabela 5.2 apresenta o resultado da Análise de Variância (ANOVA) realizado.

TABELA 5.2. ANOVA dos dados da Tabela 5.1.

Causas de Variação	Graus de liberdade <i>GL</i>	Soma de quadrados <i>SQ</i>	Quadrado médio <i>QM</i>	<i>F</i>
Tratamentos	2	0,000578	0,000289	0,069
Resíduo	30	0,125529	0,004184	
Total	32	0,126107		

Na Tabela de 5.2, ao nível de significância de 5%, e associado a 2 tratamentos e 30 resíduos (graus de liberdade), encontramos o valor 3,3158 ($F_{\text{crítico}}$). Como o F calculado é menor que o valor crítico obtido da tabela de F , não podemos rejeitar H_0 . Concluimos,

portanto, ao nível de significância de 5%, que não há diferença significativa entre os valores de energia do SWCNT (5,5) obtidos para os diferentes comprimentos.

Plotando os valores obtidos em um gráfico de *energia x deformação* podemos visualmente observar que não há diferença entre os pontos das curvas construídas para o nanotubo com comprimento de 2 células e 4 células (Figura 5.1).

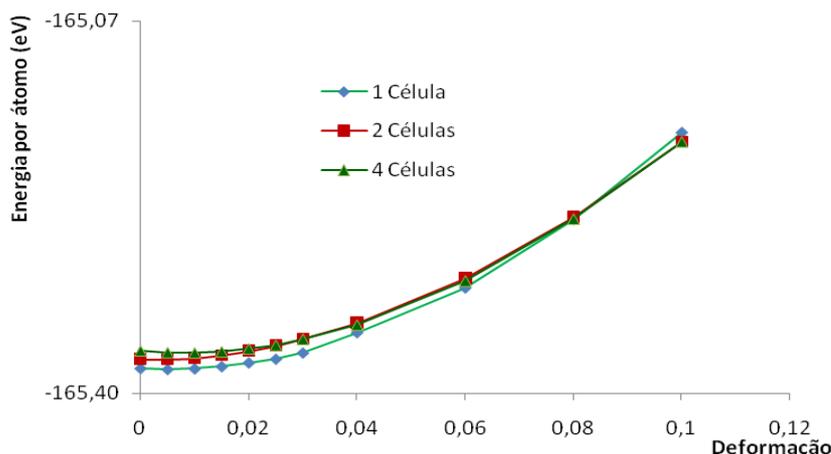


Figura 5.1. Curvas de energia x deformação para os três comprimentos de NTCs analisados.

Com base nestes resultados as simulações computacionais dos demais NTCs estudados foram realizadas para uma e duas células, com exceção do TWCNT que, devido ao grande número de átomos da célula unitária, foi simulado somente com uma célula.

5.2. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ENERGÉTICAS

Foram realizadas simulações computacionais de primeiros princípios, utilizando o código SIESTA, de seis (6) SWCNT e dois (2) MWCNT, sendo um com duas camadas (DWCNT) e um com três camadas (TWCNT). A célula unitária, nas direções perpendiculares ao eixo do nanotubos, foi construída grande o bastante para evitar a interferência das células adjacentes. Observou-se que o comprimento da célula de equilíbrio dos nanotubos é menor para os tubos de menor diâmetro. Para os SWCNT constatou-se que os NTCs de maior diâmetro têm menores valores de energia por átomo na condição de equilíbrio. Em relação aos MWCNT verificou-se que TWCNT apresenta uma menor energia por átomo que o DWCNT.

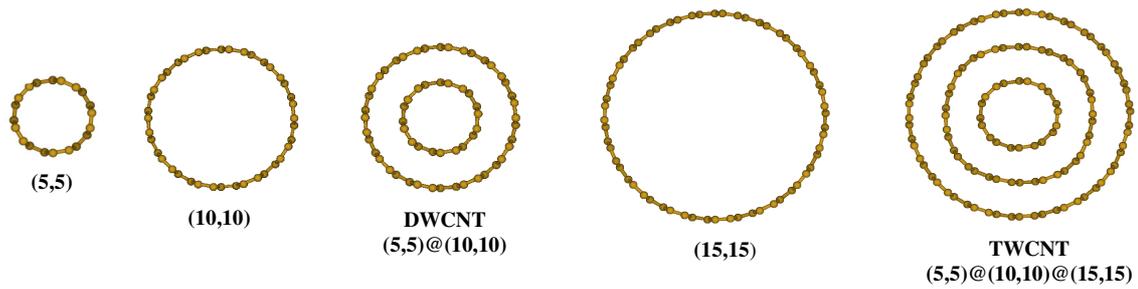


Figura 5.2. Detalhe dos dois MWCNTs estudados e dos SWCNTs que os compõem.

A energia do DWCNT, formado pelos SWCNT (5,5) e (10,10), é menor em 1,50 eV por célula unitária ou 0,02 eV por átomo, quando comparada às energias dos SWCNT e que os compõem. Para o TWCNT a energia é menor em 3,00 eV por célula unitária ou 0,025 eV por átomo. O acréscimo da energia é devido à interação de van der Waals existente entre os SWCNTs.

Para as deformações axiais a constante elástica ($d^2E/d\varepsilon^2$) aumenta com o diâmetro do nanotubo e diminui com o aumento de camadas, com exceção do SWCNT (15,15) em que ocorre uma redução deste valor em relação ao SWCNT (10,10). Um dos fatores que pode contribuir para este comportamento é a maior estabilidade dos NTCs de maior diâmetro, que pode ser observado pela menor energia por átomo. A Tabela 5.3 mostra os valores da *energia por átomo* obtido para os NTCs relaxados (energia mínima), além do número de átomos por célula, o comprimento da célula em que ocorre o mínimo da energia e o valor da constante elástica.

Tabela 5.3. Propriedades estruturais e energéticas dos NTC.

NTC	Diâmetro (Å)	Comp. Cel (Å)	Atom/cel	E/átomo (eV)	$\frac{d^2 E}{d\varepsilon^2}$
(4,4)	5,66	2,46	14	-165,29	19,327
(5,5)	6,98	2,47	20	-165,38	19,612
(6,6)	8,32	2,48	24	-165,43	21,955
(8,8)	10,95	2,49	32	-165,48	23,780
(10,10)	13,66	2,49	40	-165,50	24,080
(15,15)	20,40	2,49	60	-165,52	19,984
DWCNT	-	2,49	60	-165,48	23,278
TWCNT	-	2,48	120	-165,50	20,845

5.3. ENERGIA ELÁSTICA E DEFORMAÇÃO

Quando são deformados, por tração ou por compressão, a energia dos NTCs sofre incrementos. Esta variação de energia, chamada *energia elástica*, fica acumulada nas ligações dos átomos. A energia elástica corresponde à energia do nanotubo deformado menos a energia do nanotubo relaxado. A energia elástica por átomo é obtida dividindo a variação energia do sistema pelo número de átomos da célula unitária.

Deformando os NTCs por tração no seu eixo axial, obtivemos que a energia elástica é função quadrática da deformação. Observa-se que os nanotubos de menor diâmetro, quando deformados acumulam menores valores de energia elástica por átomo. Os nanotubos de maior diâmetro são, portanto mais rígidos, pois necessitam de mais energia para serem deformados. Observamos que a energia de deformação do nanotubo SWCNT (15,15) tem uma queda considerável próximo de uma deformação de 32%, o mesmo ocorrendo com o SWCNT (6,6) quando atinge uma deformação próxima de 36%. Em relação aos MWCNT, DWCNT e TWCNT, constata-se que as suas propriedades elásticas não diferem das dos NTCs de maior diâmetro que os compõem. A Figura 5.3 apresenta os dados obtidos para a energia elástica por átomo em função da deformação.

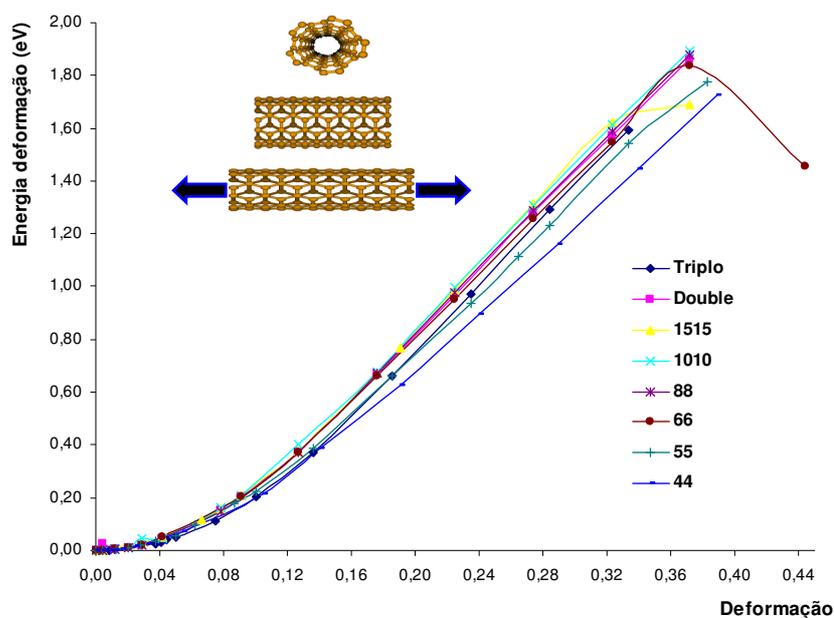


Figura 5.3. Energia de deformação por átomo x deformação - em detalhe a direção da solicitação.

As linhas são apresentadas somente para identificação dos pontos relativos a cada um dos NTCs estudados, não sendo uma curva de ajuste estatístico. Observa-se, porém que os pontos podem ser representados por linhas de tendência com excelente correlação.

5.4. PROPRIEDADES MECÂNICAS

Foram realizadas simulações computacionais de seis (06) SWCNTs do tipo *armchair* deformados por tração axial. Foram obtidas a partir da energia elástica as curvas de correlação *tensão x deformação* para cada nanotubo estudado. Constatou-se que os nanotubos de maior diâmetro são mais resistentes que os de menor diâmetro. Observou-se, porém que o SWCNT (15,15) tem resistência menor que o SWCNT (10,10) havendo, portanto um limite de aumento de diâmetro a partir do qual não há aumento de resistência à tração axial. A partir de uma deformação de 25% o SWCNT (15,15) sofre uma considerável perda de resistência, o que pode indicar o surgimento de danos (ruptura de ligações). A Figura 5.4 apresenta as curva de correlação *tensão x deformação* para os SWCNTs estudados.

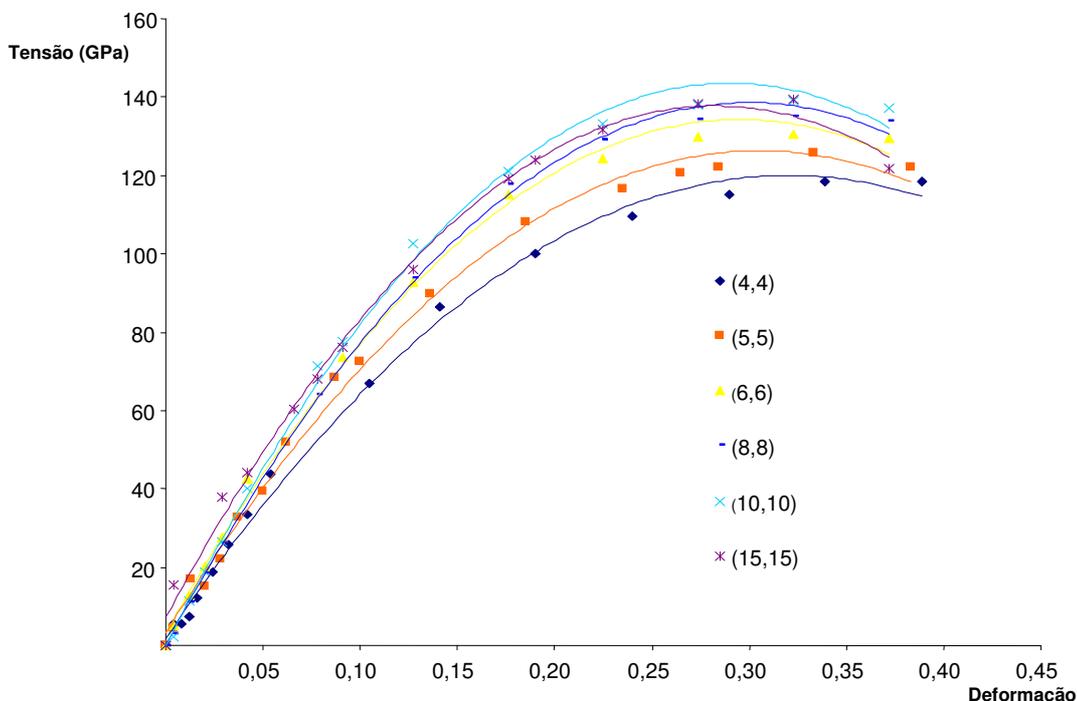


Figura 5.4. Curvas de correlação tensão x deformação para os SWCNTs estudados.

Nas curvas *tensão x deformação* observa-se que a curva atinge uma tensão máxima, chamada limite de resistência a tração. Após este valor o nanotubo continua se deformando, porém não há mais aumento de energia elástica. Observa-se que os nanotubos de menor diâmetro apresentam menor resistência a tração axial que os nanotubos de maior diâmetro.

O módulo de elasticidade do SWCNT (10,10) no regime elástico linear é de 0,95 TPa, e a máxima tensão admissível é de 140 GPa. O módulo de elasticidade do SWCNT (4,4) é 0,65 TPa, e a máxima tensão admissível é 120 GPa. Destaca-se que os nanotubos apresentam elasticidade linear até a deformação de 10%. A Figura 5.5 apresenta as curvas tensão deformação para os SWCNT (4,4) e (10,10).

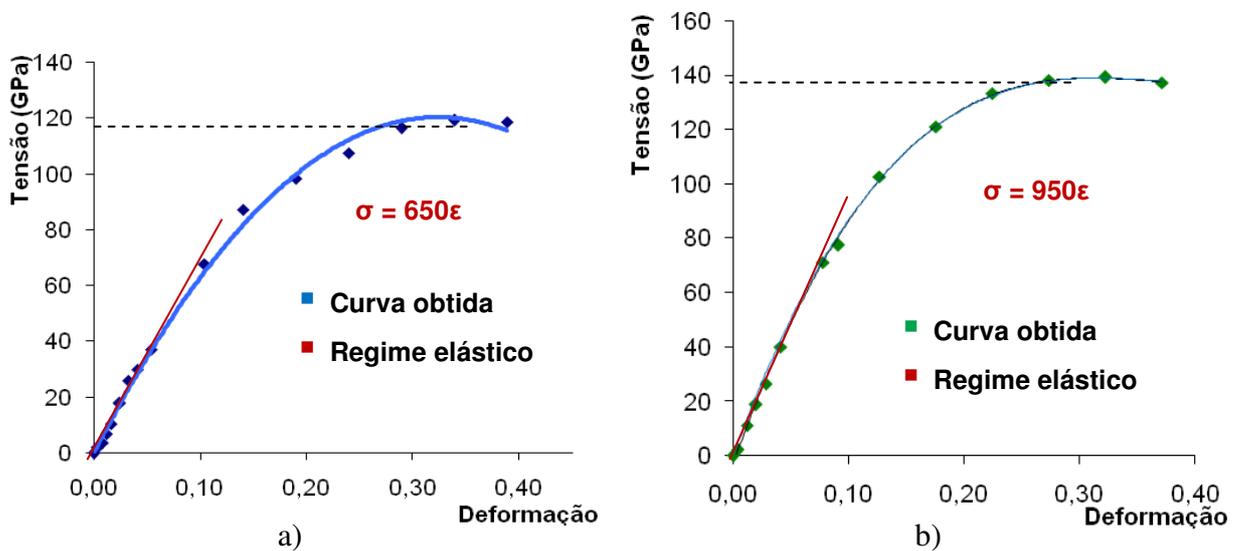


Figura 5.5. Curvas de tensão x deformação SWCNT: a) (4,4) e b) (10,10).

Além de determinar as propriedades dos nanotubos de paredes individuais (SWCNT), desejava-se fazer uma análise comparativa entre a resistência dos MWCNT compostos por estes SWCNT. Com este objetivo foram objeto de estudo neste trabalho um DWCNT formado pelos SWCNT (5,5) e (10,10) e um TWCNT formado pelos SWCNT (5,5), (10,10) e (15,15).

Constatou-se que o DWCNT apresenta uma menor resistência mecânica, quando comparado com o SWCNT (10,10), provavelmente pela influência do SWCNT (5,5), que tem menor resistência que o nanotubo (10,10), podendo-se dizer que os nanotubos DWCNT e TWCNT apresentam resistência mecânica intermediária as resistências dos SWCNTs que os compõem, devido à interação entre as camadas. Esta observação corrobora as constatações da

literatura, na qual se destaca que os nanotubos individuais são mais resistentes que os compostos por várias camadas (YAKOBSON *et al.*, 1996).

Observa-se que o TWCNT apresenta uma pequena redução de resistência em comparação com o DWCNT, o que demonstra uma tendência a redução da resistência dos MWCNTs com o aumento de camadas. A Figura 5.6 apresenta as curvas *tensão x deformação* obtida para SWCNTs e MWCNTs.

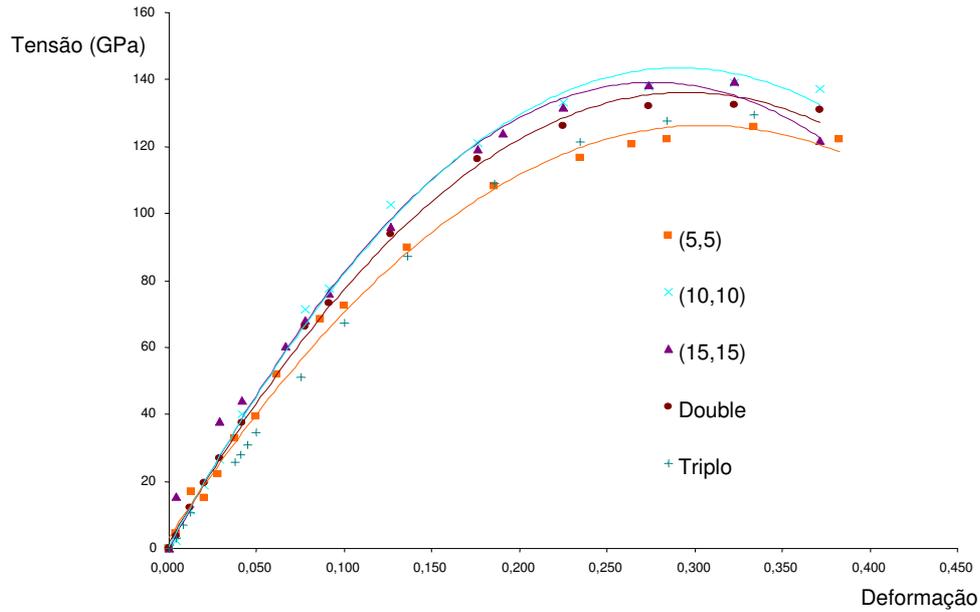


Figura 5.6. Curvas de tensão x deformação SWCNTs e MWCNTs.

Quando os NTCs são deformados por tração as distâncias entre os átomos (comprimento de ligação) variam. A energia elástica, acumulada nas ligações depende da constante elástica (K), e da variação de comprimento. Como essa relação é linear, a energia elástica pode ser representada por um somatório do produto de K pela variação do comprimento de cada ligação de acordo com:

$$U = \sum_{i=1}^n U_i = \frac{1}{2} K \sum x_i^2 \quad 5.1$$

O SWCNT (5,5), simulado com duas células, tem 40 átomos ligados através de 50 ligações. Se dividirmos os dois termos da Equação 5.1 por N teremos que a energia média por ligação depende da variação média do comprimento de ligação. A Figura 5.8 apresenta um

detalhe do NTCs relaxado e deformado 9%, a partir da qual podem ser verificados os comprimentos de ligação. Os átomos em amarelo são apresentados em destaque para maior facilidade de verificação dos valores dos comprimentos de ligação obtidos (Figura 5.7).

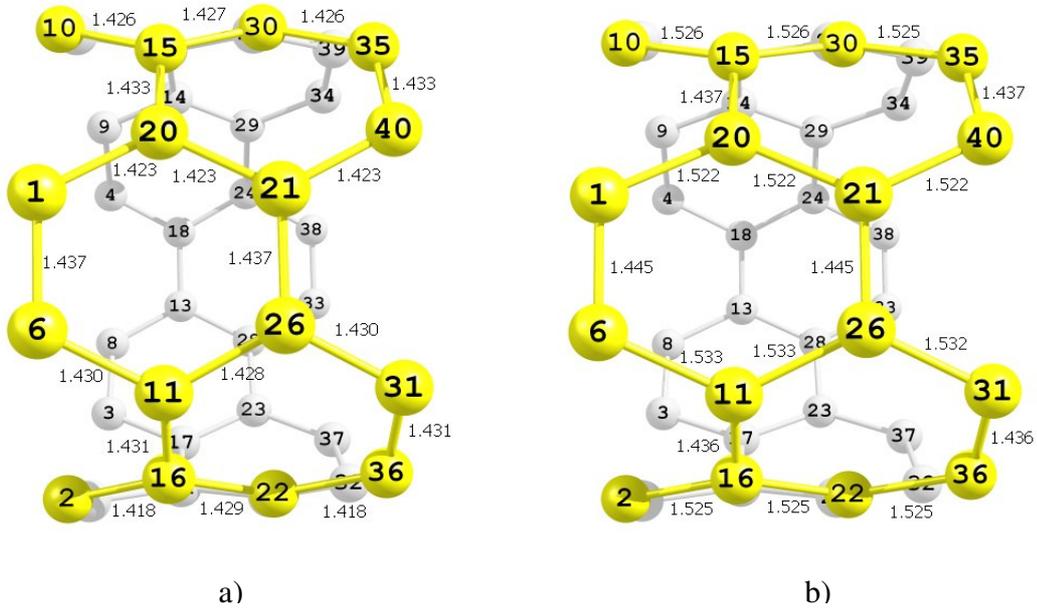


Figura 5.7. SWCNT (5,5): a) relaxado, b) deformado 9%.

Observou-se que as ligações que possuem direção perpendicular a direção da solicitação são as que sofrem menor variação (11-16, 15-20, 21-26, 35-40 e 35-36, por exemplo). Cada átomo sente um maior aumento de tensão nas outras duas ligações, as quais são simétricas e fazem um menor ângulo com a direção da solicitação (20-21, 21-40, 11-26 e 26-31, por exemplo).

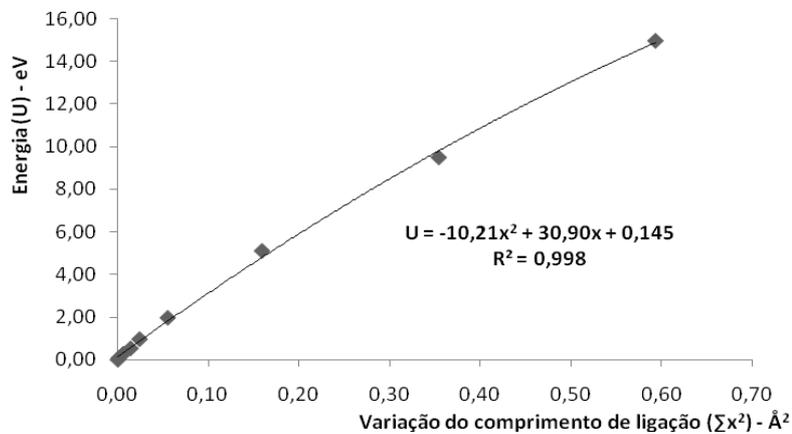


Figura 5.8. Variação da energia elástica (U) e do comprimento de ligação(x).

Plotando os valores da energia elástica em função da variação do comprimento de ligação (Figura 5.8) obtivemos a constante elástica $K = -20,42 \text{ eV/\AA}$, que corresponde a derivada da equação obtida para a relação entre a energia elástica (U) e a variação do comprimento de ligação(x). Utilizando a equação 4.16 obtivemos o módulo de Young $Y = 2,35 \text{ TPa}$, condizente com os valores obtidos pela literatura (0,46 TPa a 5,5 TPa).

5.5. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

Nanotubos de carbono submetidos à deformação apresentam variações significativas nas propriedades eletrônicas (FAGAN, 2003).

Da mesma forma, as propriedades estruturais se modificam, sendo que os nanotubos quimicamente inertes podem se tornar altamente reativos e adsorvedores de moléculas tóxicas, como por exemplo, monóxido de carbono (BARROS *et al*, 2004). Neste trabalho avaliamos o efeito da deformação nas propriedades eletrônicas dos SWCNTs (5,5) e (10,10) e DWCNT (5,5)@(10,10).

Observa-se que as deformações provocaram alterações nas bandas de energia dos NTCs além de provocar a diminuição de energia de Fermi. Os NTCs do tipo armchair, são conhecidamente metálicos, ao deformarmos os tubos por tração constatou-se que os mesmos sofrem transição de metálico para semicondutor de pequeno *band-gap*.

A partir da deformação do SWCNT (5,5) (Figura 5.9) observa-se que há um deslocamento do cruzamento dos níveis (Figura 5.9-b, c e d) em direção ao ponto X (ponto k) até a re-hibridização dos níveis de energia (Figura 5.9-g e h) e a completa abertura do *gap* (Figura 5.9-g e h).

As alterações nas propriedades eletrônicas provocaram a abertura de *gap* para o SWCNT (5,5), a qual ocorreu para uma deformação axial de 20%. Este fato se deve à re-hibridização da carga eletrônica em torno das ligações químicas, as quais foram submetidas à deformação.

Na Figura 5.9(a-h) são apresentadas as bandas de energia obtidas para o SWCNT (5,5) em função da deformação aplicada.

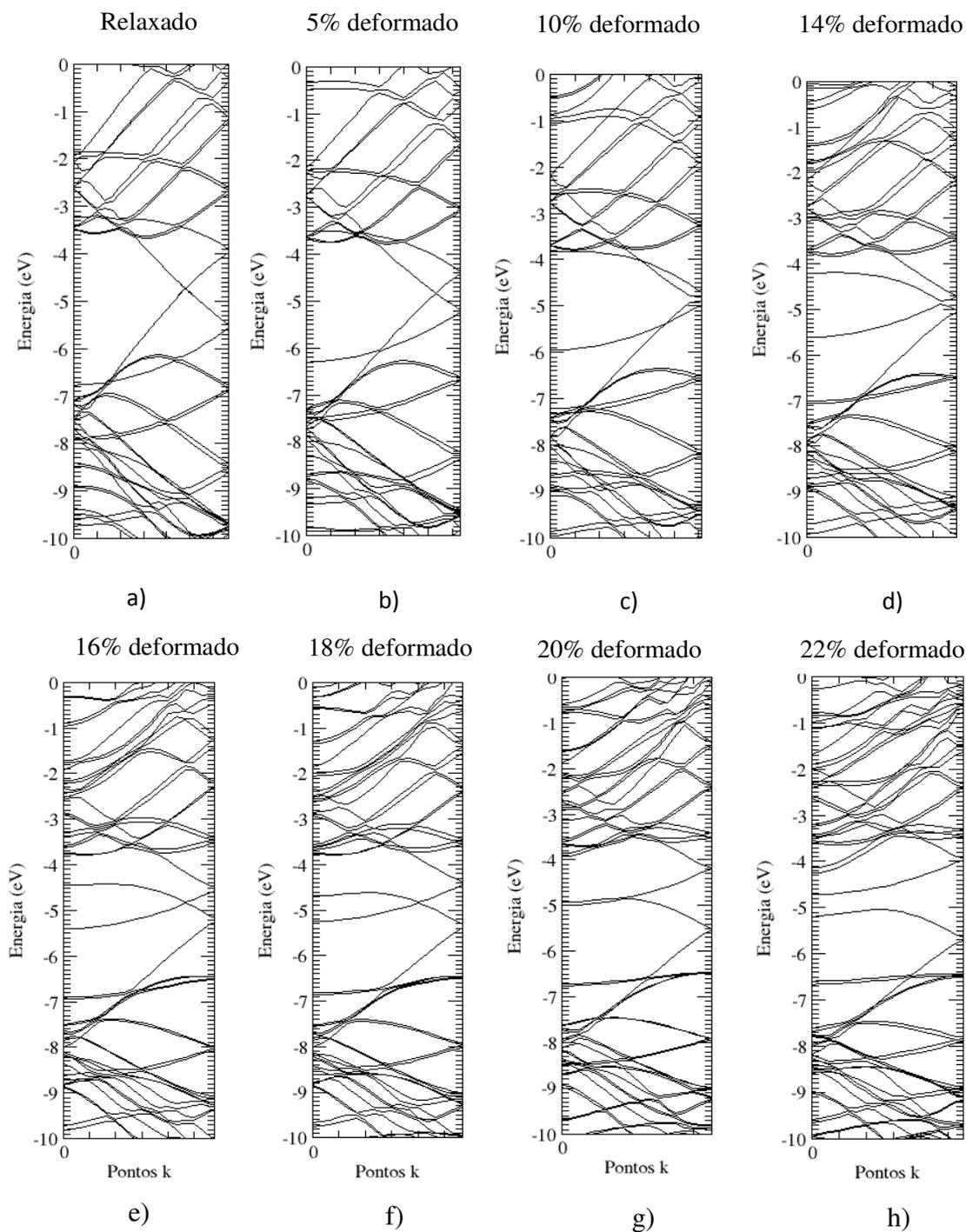


Figura 5.9. Bandas Energia SWCNT (5,5): a) relaxado, b) deformado 5%, c) deformado 10%, d) deformado 14%, e) deformado 16%, f) deformado 18%, g) deformado 20% e h) deformado 22%.

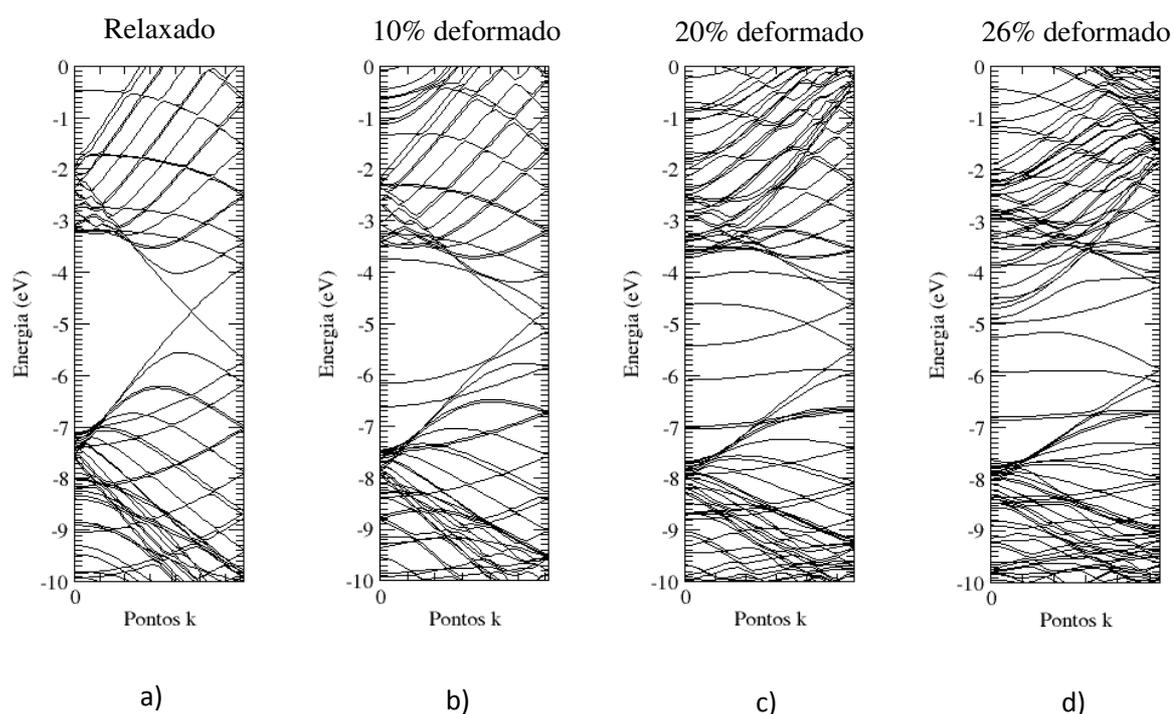


Figura 5.10. Bandas energia SWCNT (10,10): a) relaxado, b) deformado 10%, c) deformado 20% e d) deformado 26%.

Para o SWCNT (10,10) foram estudadas deformações de 0% a 26% cujas propriedades eletrônicas correspondentes são apresentadas na Figura 5.10(a)-(d). Observa-se um comportamento similar ao SWCNT (5,5) quanto ao deslocamento dos níveis de energia que se cruzam ao nível de Fermi para deformações em torno de 10% (Figura 5.10-b) com o deslocamento do cruzamento dos níveis em direção ao ponto X. Para deformações superiores a uma mudança da direção de deslocamento (Figura 5.10-c) até a abertura de gap de energia para valores de deformação entre 24 e 26%. A rehibridização, assim como no SWCNT (5,5), também ocorre para uma deformação de 10%.

Para o DWCNT (5,5)@(10,10) sob deformação foi avaliado o efeito da interação dos dois SWCNTs que o compõem (Figura 5.11), buscando verificar as propriedades resultantes da sobreposição de camadas. Observa-se que o DWCNT torna-se semiconductor para uma deformação de 24%.

Observa-se que as bandas de energia dos SWCNTs (5,5) e (10,10) se sobrepõem quando não é aplicada deformação a abertura de gap ocorre para uma deformação de 24% (Figura 5.11-a), entretanto, quando o DWCNT é deformado hibridizações entre os níveis começam a ocorrer demonstrando a interação entre os sistemas anteriormente isolados.

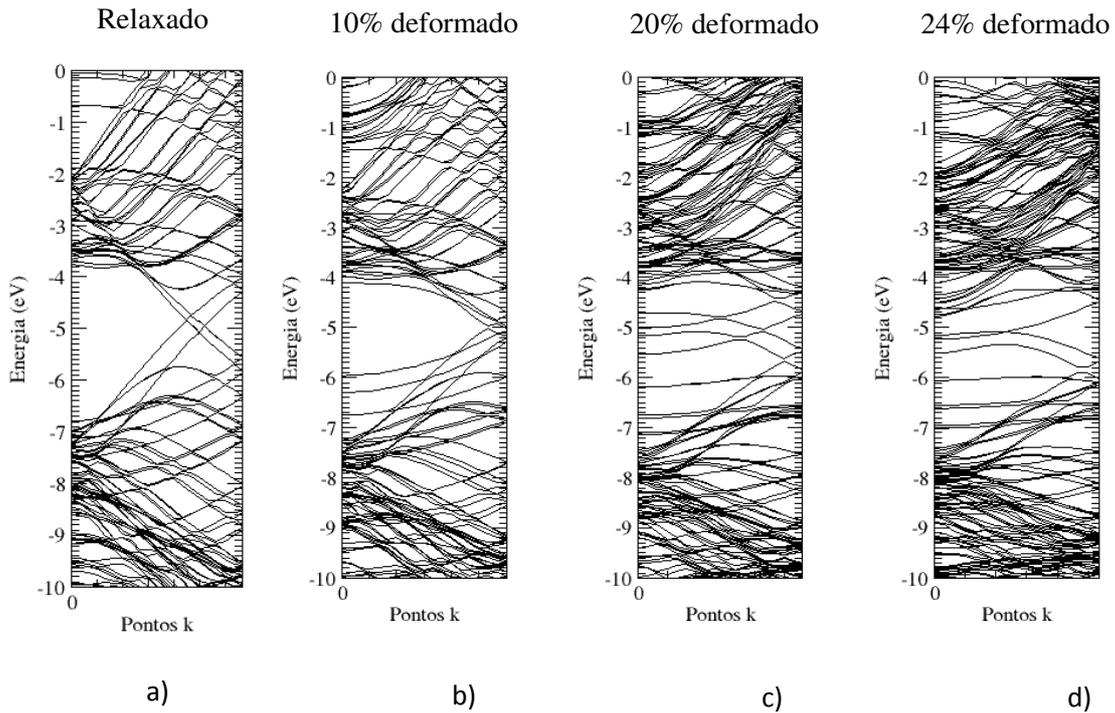


Figura 5.11. Bandas de energia DWCNT: a) relaxado, b) deformado 10%, c) deformado 20%, d) deformado 24%.

Os resultados obtidos para as propriedades eletrônicas dos nanotubos avaliados: SWCNTs (5,5) e (10,10), e DWCNT (5,5)@(10,10) sob deformação demonstraram a dependência do caráter eletrônico (metálico ou semicondutor) em função da tensão aplicada, como verificado na literatura (FAGAN, 2003; FAGAN e LEMOS, 2006).

Por outro lado, demonstramos neste trabalho que nanotubos multicamadas também apresentam alterações nas propriedades eletrônicas sob deformação na qual ocorre abertura de gap dos MWCNTs para deformações intermediárias dos SWCNTs que o compõem, assim como foi constatado para as propriedades elásticas do DWCNT, que também apresentam valor do módulo de elasticidade intermediários dos SWCNTs que o compõem.

6. CONCLUSÕES

Os NTCs são materiais com interessantes propriedades estruturais e eletrônicas que têm sido considerados como base para o desenvolvimento de novas tecnologias. Esses novos materiais apresentam alta resistência mecânica, sendo ao mesmo tempo flexíveis, porém extremamente resistentes a tração axial. Constatou-se que as deformações influenciam significativamente as propriedades eletrônicas dos tubos de camada simples e de múltiplas camadas.

O comportamento do material é elástico linear até uma deformação de 10%, mantendo o comportamento elástico para deformações superiores, porém em regime não linear. Foi obtido para os tubos um módulo de elasticidade que varia de 0,65 a 0,95 TPa, o qual aumenta com o diâmetro do NTCs, com exceção do SWCNT (15,15), que apresenta módulo de elasticidade ligeiramente inferior ao SWCNT (10,10). A maior estabilidade dos NTC de maior diâmetro é um dos fatores que contribui para este comportamento.

Os nanotubos de maior diâmetro apresentam maior resistência à tração, porém é atingido um limite a partir do qual a resistência não aumenta. A tensão máxima de 140 GPa foi obtida para o SWCNT (10,10). Os NTCs de menor diâmetro possuem resistência menor, sendo observada uma redução de 16% na resistência do SWCNT (4,4), em relação ao SWCNT (10,10).

Para pequenas deformações axiais os nanotubos armchair não respondem com reduções transversais proporcionais de sentido contrário. Ocorre redução do diâmetro durante um pequeno intervalo e então uma troca de sentido das deformações. Na direção axial as distâncias entre os átomos (comprimento de ligação) aumentam proporcionalmente a deformação. Há pequena variação no comprimento das ligações que tem direção perpendicular ao eixo axial.

Foi obtido para o SWCNT (5,5) um módulo de Young de 2,35 TPa, que está de acordo com obtidos pela literatura (YAKOBSON *et al.*, 1996; SISHEN *et al.*, 2000). Esse valor é superior ao módulo de elasticidade de 1 TPa previsto para os NTcs. Isso se deve ao fato de se considerar a matéria como contínuo, desconsiderando os vazios e imperfeições existentes.

As deformações axiais provocam alterações nas propriedades eletrônicas dos nanotubos, ocorrendo à transição de sistema metálico para semicondutor. Obtivemos que a transição, para o SWCNT (5,5), ocorre para uma deformação axial de 22%, e que para o SWCNT (10,10) ocorre para uma deformação entre 24 e 26%. Para o DWCNT formado pelos

SWCNTs (5,5) e (10,10), obtivemos que a transição de sistema metálico para semicondutor a uma deformação entre 22 e 24%. Observa-se que os nanotubos multicamadas também apresentam alterações nas propriedades eletrônicas sob deformação a qual ocorre abertura de gap dos MWCNTs para deformações de valor intermediário as dos SWCNTs que o compõem, assim como foi constatado para as propriedades elásticas do MWCNT também apresentam valores intermediários dos SWCNT que os compõem.

As constantes elásticas obtidas para os NTCs estudados podem ser utilizadas em análises que incluam deformações radiais, flexão, torção, entre outras. Destaca-se que as tensões são transmitidas, átomo a átomo, semelhante a uma estrutura espacial com regiões vazadas (centro dos hexágonos).

A utilização do método de elementos finitos pode apresentar com maiores detalhes a variação das tensões e deformações que ocorrem na estrutura, a qual pode ser implementada a partir das coordenadas atômicas obtidas através do cálculo *ab initio*.

Desta forma, esperamos que este trabalho tenha contribuído de forma significativa para o entendimento das propriedades mecânicas, estruturais e eletrônicas dos NTCs de uma ou mais camadas, tornando estes materiais ainda mais promissores para aplicação em dispositivos, como sensores ou agregados em nanocompósitos, cooperando, conseqüentemente, com o desenvolvimento da nanociência e a da nanotecnologia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUILAR, M. T. P. CORRÊA, E. C. S. CETLIN, P. R. **Análise da capacidade de deformação do concreto: Módulo de Young x Módulo de deformação**. 17^o CBECIMat, Foz do Iguaçu (2006).
- ARAÚJO, J. S. **Propriedades eletrônicas e estruturais de defeitos topológicos e fronteiras de grão de grafeno**. Dissertação de Mestrado em Física. UFMG (2007).
- AZEVEDO, A. **Mecânica dos Sólidos**. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - DEC, Secção de Estruturas (2006).
- BARBOZA, A. P. M. **Estudo da Injeção de Carga em Nanotubos de Carbono por Microscopia de Força Elétrica**. Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Federal de Minas Gerais. UFMG (2008).
- BARROS, L. S. FAGAN, S. B. e MOTA, R. **Ab initio study of deformed carbon nanotube sensors for carbon monoxide molecules**. Nanoletters, V. 4, P. 65-67 (2004)
- BERGMANN, C. P. **Ciência dos Materiais**. DEMAT - EE – UFRGS (2003).
- CALLISTER Jr. W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Ed. LTC, Rio de Janeiro, 5^a edição (2000) , 589 pg.
- CARARA, S. S. **Estudo de defeitos em camadas de grafeno usando dinâmica molecular por primeiros princípios**. Dissertação de Mestrado em Física. UFMG (2006).
- COLLUSSI, M. L. **Estudo teórico da estabilidade e propriedades eletrônicas de defeitos em nanotubos de GaN**. Dissertação de Mestrado. UFSM (2008).
- DAI, X. B. MERLITZ, H. WU, C. X. D. **Transverse elasticity of multi-walled carbon nanotubes**. European Phys. J. B, V.54, P.109 (2006).
- DALPIAN, G. M. **A natureza de defeitos em bulk e em superfícies de semicondutores**. Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo – USP (2003).
- DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. ;AVOURIS, Ph. **Carbon Nanotubes: Synthesis, structure, properties and applications**. Springer-Verlag, Berlin (2001).
- ENDO, M. HAYASHI, T. KIM, Y. A. TERRONES, M. and DRESSELHAUS, M. S. **Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century**. Phil. Trans. Royal Society London A (2004)
- FAGAN, S. B. **Funcionalização de nanotubos de carbono: uma abordagem de primeiros princípios**. Tese de Doutorado em Física, Universidade Federal de Santa Maria - UFSM (2003).
- FAGAN, S. B. e LEMOS, V. **Ab initio study of double-wall carbon nanotubes under uniaxial pressure**. Phys. Stat. Sol. (b), V. P. (2006).

FERNANDES, M. Estudo de vacâncias e falhas de empilhamento em ZnO wurtzita. Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Federal de Uberlândia – UFU (2006).

FIGUEIREDO, J. **Notas de física do estado sólido**. FCT – Universidade do Algarve (2006).

GIRÃO, E. C. **Adsorção de trihalometanos em nanotubos de carbono**. Dissertação de Mestrado em Física. UFC (2008).

HOHENBERG, P.; KOHN, W. **Inhomogeneous Electron Gas**. Phys. Rev. V. 136B, P. 864 (1964).

IJIMA, S. **Helical microtubules of graphitic**. Nature V.354, P.56 (1991).

JUNG, Y. J. et al. **Aligned carbon nanotube-polymer hybrid architectures for diverse flexible electronic applications**. Nano Letters, V. 6, P. 413 (2006).

KOHN, W.; SHAM, L. J. **Self-consistent equations including exchange and correlation effects**. Phys. Rev. V.140A, P.1133 (1965).

KROTO, H. W. et al., **C60: buckminsterfullerene**. Nature V.318, P.162 (1985).

LAMBIN, PH. LOISEAUB, A. CULOTA, C. BIRO, L. P. **Structure of carbon nanotubes probed by local and global Probes**. Carbon, V. 40, P. 1635 (2002).

LARRUDÉ, D. R. G. **Nanotubos de carbono decorados com partículas de cobalto**. Dissertação de Mestrado em Física. Programa de Pós-Graduação em Física. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC RJ (2007).

NAKABAYASHI, D. B. **Nanomanipulação e caracterização de nano-objetos individuais por experimentos *in situ* de microscopia eletrônica**. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”(2007).

NARDELLI, M. B. YAKOBSON, B. I. and BERNHOL, J. **Mechanism of strain in carbon nanotubos**. Phys. Rev. B, V. 57, P. 4277 (1998).

NOVOSELOV, K. S. et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. V. 102, P. 10451 (2005).

PERDEW, J. P. WANG, Y. **Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy**. Phys. Rev. B, V. 45, P.13244 (1991).

PERDEW, J. P. ZUNGER, A. **Self-interaction correction to density-functional approximations for many electrons systems**. Phys. Rev. B, V. 23, P.10 (1981).

PIMENTA, P. M. **Fundamentos da mecânica dos sólidos e das estruturas**. USP, São Paulo (2006).

RIBEIRO, F. N. **Cálculo da energia de formação de ligas superficiais e nanopartículas através do método BFS**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Física - ICEX – UFMG (2006).

ROBERTSON, D. H. BRENNER, D. W. and MINTMIRE, J. W. **Energetics of nanoscale graphitic tubules**. Phys. Rev. B, V. 45, P. 21 (1992).

ROVERE, H. L. **Fundamentos de mecânica dos sólidos II**. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, UFSC (2009).

RUOFF, R. S. QIAN, D. LIU, W. K. **Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements**. Physique V. 4, P. 993(2003).

SILVA, I. Z. **Interação de moléculas de oxigênio com nanotubos de carbono semicondutores**. Dissertação de Mestrado, UFSM (2002).

SILVA, M. T. P. **Estudo de novas aplicações da fibra de carbono os materiais de construção**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil - Área de Especialização Materiais de Construção. Universidade do Minho (2007).

SISHEN XIE, WENZHI LI, ZHENGWEI PAN, BAOHE CHANG, LIANFENG SUN. **Mechanical and physical properties on carbon nanotubo**. J. of Phys. and Chem. of Solids V. 61, P. 1153 (2000).

SOLER, J. M. et al. **The siesta method for ab initio order N calculations**. J. Phys: Condens. Matter. V.14, P. 2745 (2002).

TIBBETTS, G. G. **Why are carbon filaments tubular?** J.of Crystal Growth V. 66 P. 632 (1984).

TRIOLA, M. F. **Introdução a estatística**. Ed. LTC, Rio de Janeiro, 9^a edição (2005) , 656 pg.

TOURNUS, F. *et al.* **Pi-stacking interaction between carbon nanotubos and organic molecules**. Phys. Rev. B V. 72, P. 075431(2005).

TROULLIER, N. MARTINS, J. L. **Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations**. Phys. Rev. B, V. 43, P.1993-2006 (1991).

VITALI, L. et al. **Local pressure – induced metallization of semiconducting carbon nanotubo in crossed junction**. Phys. Rev. Lett., V.96, (2006).

VELD, M. A. J. (Project Manager). **The wondrous world of carbon nanotubos: a review of current carbon nanotubo technologies**. Eindhoven University of Technology (2003).

VUKOVIC, T. DAMNJANOVIC M., MILOSEVIC, I. **Interaction between layers of the multi-wall carbon nanotubes**. Physica E, V. 16, P. 259 (2003).

YAKOBSON, B. I. BRABEC C. J. BERNHOLC, J. **Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response**. Phys. Rev. Lett., V.76, P. 2511 (1996).

YEH, M. HSIEH, T. TAI, N. **Fabrication and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubos/epoxy nanocomposites**. Materials Science and Engineering A, V. 483 P. 289 (2008).

JUNG, Y. J. *et al.* **Aligned carbon nanotube-polymer hybrid architectures for diverse flexible electronic applications.** Nano Letters, V.6, P.413 (2006).

YU, M. F. LOURIE, O. DYER, M. J. MOLONI, K. KELLY, T. F. RUOFF, R. S. **Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load.** Science V. 287, P. 637 (2000).

ZALAMÉA, L. Kim, H. PIPES, R. B. **Stress transfer in multi-walled carbon nanotubes.** Composites Science and Technology, V. 67, P. 3425 (2007).

ZHENG, Q. LIU, J. Z. JIANG, Q. **Excess van der Waals interaction energy of a multiwalled carbon nanotube with an extruded core and the induced core oscillation.** Phys. Rev. B, V.65, P. 245409 (2002).

Anexo A – Resumo dos cálculos das tensões para o SWCNT (5,5) com duas células

L (Å)	E (eV)	ε (def.)	E _{def} (eV)	E _{def/atom} (eV)	R(Å)	A ₁ (Å ²)	A ₂ (Å ²)	V(Å ³)	E _{def} (GPa)	σ_z (GPa)
4,9400	-6614,7920	0,0000	0,000	0,0000	3,486	10,30	83,64	362,29	0,000	0,0
4,9600	-6614,7686	0,0040	0,023	0,0006	3,492	10,36	83,82	364,34	0,011	5,2
4,9800	-6614,7085	0,0081	0,083	0,0021	3,493	10,37	83,85	365,91	0,037	9,2
5,0184	-6614,4926	0,0159	0,299	0,0075	3,484	10,28	83,58	367,86	0,133	16,8
5,0592	-6614,1393	0,0241	0,653	0,0163	3,475	10,17	83,27	369,82	0,288	23,9
5,1168	-6613,4858	0,0358	1,306	0,0327	3,474	10,16	83,24	373,94	0,571	31,9
5,2152	-6611,9116	0,0557	2,880	0,0720	3,463	10,04	82,90	379,99	1,238	44,5
5,3136	-6609,7386	0,0756	5,053	0,1263	3,424	9,61	81,65	382,80	2,157	57,0
5,4120	-6607,0640	0,0955	7,728	0,1932	3,441	9,79	82,18	391,77	3,222	67,5
5,5104	-6603,8818	0,1155	10,910	0,2728	3,441	9,79	82,18	398,89	4,468	77,4

L – comprimento do NTC (Å)

L₀ = 4,94 Å (NTC relaxado)

E – energia do NTC (eV)

ε – deformação: (L-L₀)/L₀ (adimensional)

E_{elást} = Energia de deformação elástica (eV)

E_{elást/átom} = E_{NTC deformado} - E_{NTC relaxado}

R – raio NTC (Å)

A₁ – Área vazada do NTC (Å²): $\pi(R-1,675)^2$

A₂ – Área vazada do NTC (Å²): $\pi(R+1,675)^2$

V = volume NTC (Å³): L(A₂- A₁)

E_{def} = E_{elást} /V (GPa)

$\sigma = 2 \cdot E_{def}/\varepsilon$

1eV = 1,602.10⁻¹⁹J

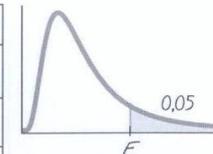
1J = 0,101972kgf.m

Anexo B – Tabela de F para $\alpha=0,05$ (TRIOLA, 2005)

TABELA A-5 Distribuição F ($\alpha = 0,05$ na cauda direita)

Número de Graus de Liberdade do Numerador (gl₁)

	Número de Graus de Liberdade do Numerador (gl ₁)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	233,99	236,77	238,88	240,54
2	18,513	19,000	19,164	19,247	19,296	19,330	19,353	19,371	19,385
3	10,128	9,5521	9,2766	9,1172	9,0135	8,9406	8,8867	8,8452	8,8123
4	7,7086	6,9443	6,5914	6,3882	6,2561	6,1631	6,0942	6,0410	6,9988
5	6,6079	5,7861	5,4095	5,1922	5,0503	4,9503	4,8759	4,8183	4,7725
6	5,9874	5,1433	4,7571	4,5337	4,3874	4,2839	4,2067	4,1468	4,0990
7	5,5914	4,7374	4,3468	4,1203	3,9715	3,8660	3,7870	3,7257	3,6767
8	5,3177	4,4590	4,0662	3,8379	3,6875	3,5806	3,5005	3,4381	3,3881
9	5,1174	4,2565	3,8625	3,6331	3,4817	3,3738	3,2927	3,2296	3,1789
10	4,9646	4,1028	3,7083	3,4780	3,3258	3,2172	3,1355	3,0717	3,0204
11	4,8443	3,9823	3,5874	3,3567	3,2039	3,0946	3,0123	2,9480	2,8962
12	4,7472	3,8853	3,4903	3,2592	3,1059	2,9961	2,9134	2,8486	2,7964
13	4,6672	3,8056	3,4105	3,1791	3,0254	2,9153	2,8321	2,7669	2,7144
14	4,6001	3,7389	3,3439	3,1122	2,9582	2,8477	2,7642	2,6987	2,6458
15	4,5431	3,6823	3,2874	3,0556	2,9013	2,7905	2,7066	2,6408	2,5876
16	4,4940	3,6337	3,2389	3,0069	2,8524	2,7413	2,6572	2,5911	2,5377
17	4,4513	3,5915	3,1968	2,9647	2,8100	2,6987	2,6143	2,5480	2,4943
18	4,4139	3,5546	3,1599	2,9277	2,7729	2,6613	2,5767	2,5102	2,4563
19	4,3807	3,5219	3,1274	2,8951	2,7401	2,6283	2,5435	2,4768	2,4227
20	4,3512	3,4928	3,0984	2,8661	2,7109	2,5990	2,5140	2,4471	2,3928
21	4,3248	3,4668	3,0725	2,8401	2,6848	2,5727	2,4876	2,4205	2,3660
22	4,3009	3,4434	3,0491	2,8167	2,6613	2,5491	2,4638	2,3965	2,3419
23	4,2793	3,4221	3,0280	2,7955	2,6400	2,5277	2,4422	2,3748	2,3201
24	4,2597	3,4028	3,0088	2,7763	2,6207	2,5082	2,4226	2,3551	2,3002
25	4,2417	3,3852	2,9912	2,7587	2,6030	2,4904	2,4047	2,3371	2,2821
26	4,2252	3,3690	2,9752	2,7426	2,5868	2,4741	2,3883	2,3205	2,2655
27	4,2100	3,3541	2,9604	2,7278	2,5719	2,4591	2,3732	2,3053	2,2501
28	4,1960	3,3404	2,9467	2,7141	2,5581	2,4453	2,3593	2,2913	2,2360
29	4,1830	3,3277	2,9340	2,7014	2,5454	2,4324	2,3463	2,2783	2,2229
30	4,1709	3,3158	2,9223	2,6896	2,5336	2,4205	2,3343	2,2662	2,2107
40	4,0847	3,2317	2,8387	2,6060	2,4495	2,3359	2,2490	2,1802	2,1240
60	4,0012	3,1504	2,7581	2,5252	2,3683	2,2541	2,1665	2,0970	2,0401
120	3,9201	3,0718	2,6802	2,4472	2,2899	2,1750	2,0868	2,0164	1,9588
∞	3,8415	2,9957	2,6049	2,3719	2,2141	2,0986	2,0096	1,9384	1,8799



(continua)

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)