

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO COMPUTACIONAL DE NANOFILAMENTOS DE  
CARBONO E SUAS ESTRUTURAS DERIVADAS

TESE DE DOUTORADO

Julian Francisco Rama Vieira Silveira

**Porto Alegre**

**2018**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO COMPUTACIONAL DE NANOFILAMENTOS DE  
CARBONO E SUAS ESTRUTURAS DERIVADAS

TESE DE DOUTORADO

Julian Francisco Rama Vieira Silveira

Tese de doutorado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Sistemas: Projeto, Simulação, Controle e Otimização.

Orientador: Prof. Dr. André Rodrigues Muniz.

**Porto Alegre**

**2018**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a tese “Estudo de Nanoestruturas de Carbono Formadas pela Compressão de Benzeno e Derivados”, elaborada por Julian Francisco Rama Vieira Silveira, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Paulo Netz (IQ/UFRGS)

---

Prof. Dr. Cláudio A. Perottoni (CCET/UCS)

---

Prof. Dr. Alexandre F. Fonseca (IFGW/UNICAMP)

## AGRADECIMENTOS

*Á minha esposa, Daniela, minha mãe, Sirlei, minha família e amigos, pelo amor, apoio e amizade.*

*Ao meu orientador, André, pelo amplo conhecimento transmitido, paciência, dedicação e amizade.*

*Aos meus colegas do Grupo de Simulação de Nanomateriais e Processos (Nanomaterials and Processes Simulation Group, NAPSIG), pelo companheirismo e amizade.*

*Ao Centro Nacional de Supercomputação da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e seus funcionários, por disponibilizar o uso de seus equipamentos e pelo suporte oferecido durante a elaboração deste trabalho.*

*Ao Laboratório Nacional de Computação Científica e seus funcionários, por disponibilizar o uso de seus equipamentos e pelo suporte oferecido durante a elaboração deste trabalho.*

*Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS por oferecer suporte e estrutura para a realização deste trabalho.*

*A ambos CAPES e CNPQ, pela bolsa de doutorado.*

## RESUMO

Nanoestruturas de carbono têm sido estudadas amplamente nas últimas décadas, apresentando propriedades interessantes e mostrando potencial para elevar os patamares do desenvolvimento tecnológico. A mais recente adição a este grupo são os denominados *nanofilamentos de diamante* ou *nanofilamentos de carbono*, nanoestruturas unidimensionais (1D) criadas a partir da compressão do benzeno cristalino, cuja estrutura e propriedades se assemelham às do diamante, em particular sua elevada resistência mecânica. Nesta tese, serão apresentados resultados de diversos estudos desenvolvidos sobre nanofilamentos de diamante, buscando melhor entender estas nanoestruturas, avaliar de maneira mais precisa suas propriedades, e expandir a ideia de utilizar moléculas aromáticas para a construção de novas nanoestruturas de carbono, com propriedades diferenciadas que levem a aplicações práticas. Em um primeiro momento, confirmamos a grande resistência mecânica do material utilizando cálculos de primeiros princípios, além de mostrar que simulações de dinâmica molecular com potenciais interatômicos tradicionais levam a previsões com grande discrepância em alguns casos. Em sequência, propomos novas estruturas similares aos nanofilamentos de diamante, derivadas de outras moléculas aromáticas, que permitiram a introdução de heteroátomos e grupos funcionais na estrutura. Suas propriedades mecânicas e eletrônicas foram determinadas, mostrando poucas alterações em relação aos nanofilamentos originais, porém as novas nanoestruturas mostram um potencial maior para aplicações em compósitos devido à possibilidade de melhorar as interações destes com outros materiais devido à presença de grupos funcionais. Finalmente, propomos a criação de nanoestruturas bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D) análogas, utilizando dois princípios: um consiste na substituição do benzeno por moléculas aromáticas policíclicas na criação da estrutura, e outro no arranjo de domínios pré-existentes de nanofilamentos interconectados entre si. As estruturas resultantes são nanoporosas e apresentaram um conjunto interessante de propriedades, como alta resistência mecânica, elevada flexibilidade, distribuição de tamanho de poros bem definida e grande área superficial. Este estudo mostra que nanofilamentos de diamante e estruturas derivadas formam um novo conjunto de materiais com grande potencial de aplicação prática em nanocompósitos, sensores, dispositivos nanoeletromecânicos (NEMS), adsorventes, entre outros, devido à sua interessante combinação de propriedades mecânicas, leveza e características estruturais.

# ABSTRACT

Carbon nanostructures have been widely studied over the last decades, exhibiting interesting properties and potential to raise the standards of technological development. The latest addition to the group are the so called *diamond nanothreads* or *carbon nanothreads*, one dimensional structures created from compression of crystalline benzene, characterized by diamond-like structure and properties, particularly mechanical strength. In this thesis, we present the results of a series of studies on diamond nanothreads, aiming to improve the understanding of these nanostructures and their properties, and to suggest the use of other aromatic molecules to create novel carbon nanostructures. In a first study, we confirmed that these materials exhibit excellent mechanical properties using first principles calculations, and showed that discrepancies on computed properties and mechanical behavior may arise in molecular dynamics simulations using traditional empirical interatomic potentials. In a second study, we proposed the creation of diamond nanothread-like structures from other aromatic molecules, which allowed the insertion of heteroatoms and functional groups in the threads. We evaluated the mechanical and electronic properties of these structures and found no significant differences compared to the original diamond nanothreads, but they show greater potential for application in composites due to enhanced interactions caused by the presence of functional groups. Finally, we proposed the creation of analogous 2D and 3D nanostructures, using two distinct principles: one consisted in the use of polycyclic aromatic molecules to construct the material, and the other was based in interconnecting preexistent diamond nanothread domains through direct covalent bonding. The resulting structures are nanoporous and exhibit an interesting combination of properties including high mechanical strength, high flexibility, well-defined pore size distribution and large superficial area. This thesis shows that diamond nanothreads and derived nanostructures consist in a new group of materials with great potential for practical application in several areas, such as nanocomposites, sensors, nanoelectromechanical systems, adsorbents, and others, due to their interesting combination of mechanical properties, lightness and unique structure features.

# SUMÁRIO

RESUMO.....	5
ABSTRACT.....	6
SUMÁRIO.....	7
1 INTRODUÇÃO.....	8
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
2.1 Alótropos de Carbono.....	10
2.2 Nanoestruturas de Carbono.....	12
2.3 Nanofilamentos de Diamante.....	15
2.4 Ciência de Materiais Computacional.....	19
3 METODOLOGIA COMPUTACIONAL.....	21
3.1 Criação e Caracterização das Estruturas Atômicas.....	21
3.2 Simulações de Dinâmica Molecular.....	21
3.2.1 Potenciais Interatômicos.....	22
3.2.1.1 AIREBO.....	22
3.2.1.2 ReaxFF.....	23
3.2.2 Procedimento de Testes Realizados por MD.....	24
3.3 Cálculos de Teoria do Funcional da Densidade.....	27
3.3.1 Procedimento de Testes Realizados por DFT.....	28
3.4 Comparabilidade entre testes mecânicos realizados por MD e DFT.....	30
4 CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE NANOFILAMENTOS DE DIAMANTE.....	32
5 NANOFILAMENTOS DE DIAMANTE FUNCIONALIZADOS A PARTIR DE DERIVADOS DE BENZENO.....	33
6 NANOMALHAS E NANOESPONJAS DE CARBONO BASEADAS EM NANOFILAMENTOS DE DIAMANTE.....	34
7 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	35
7.1 Conclusões.....	35
7.2 Trabalhos Futuros.....	36
8 REFERÊNCIAS.....	37

# 1 INTRODUÇÃO

A era da nanotecnologia começou com a promessa de dispositivos revolucionários, que trariam soluções para diversos problemas da humanidade. Através da manipulação de materiais em nível atômico, eles poderiam ter suas propriedades alteradas para propósitos específicos, expandindo suas aplicações e permitindo desde a cura para doenças a materiais inovadores, mudando assim, a nossa maneira de viver.

Há mais de trinta anos, surgiram as primeiras nanoestruturas de carbono, como os fulerenos, os nanotubos de carbono e o grafeno, apresentando um conjunto interessante de propriedades físicas, e grande potencial para aplicações em diversos campos como microeletrônica, compósitos, sensores, dispositivos nanoeletromecânicos, tintas, *displays*, entre outros. Fulerenos poderiam auxiliar o transporte de fármacos dentro do corpo humano, nanotubos de carbono poderiam ser adicionados a matrizes poliméricas, aumentando a resistência mecânica destas e diminuindo seu peso, e *displays* feitos a base de grafeno seriam flexíveis e altamente resistentes.

Com o domínio tecnológico na produção destes materiais, estas e diversas outras aplicações se tornarão realidade. Para tal, é necessária pesquisa científica em diversas frentes. Um dos principais desafios encontrados é a criação de materiais de alta qualidade em quantidade suficiente para atender as aplicações mais complexas e, conseqüentemente, mais interessantes. Além do melhoramento do processo produtivo das nanoestruturas citadas anteriormente, buscaram-se novas nanoestruturas de carbono, seja através de modificações impostas às nanoestruturas originais (através de funcionalização química, por exemplo), ou de combinações entre elas, formando nanoestruturas híbridas, até a síntese de nanoestruturas totalmente originais, com propriedades diferentes que permitam aplicações inovadoras.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é trazer contribuições a este campo, através do estudo de uma nova classe de nanoestruturas de carbono recentemente sintetizadas, denominadas nanofilamentos de diamante (DNTs – *diamond nanothreads*), utilizando simulações de dinâmica molecular e cálculos baseados na teoria do funcional da densidade. Estes materiais unidimensionais são sintetizados a partir da compressão do benzeno cristalino, e, conforme resultados de simulações de dinâmica molecular clássica recentemente publicados, apresentam excelentes propriedades mecânicas. Desta forma, busca-se melhor entender o comportamento mecânico destas, assim como expandir a ideia responsável pela gênese destas nanoestruturas, utilizando diferentes moléculas



aromáticas na criação de novas nanoestruturas análogas com características diferenciadas, com potencial para novas aplicações.

O Capítulo 2 apresenta uma breve revisão sobre nanoestruturas de carbono, além de métodos de ciência de materiais computacional. O Capítulo 3 descreve em detalhes os métodos computacionais utilizados. Os Capítulos 4, 5 e 6 apresentam os resultados obtidos na forma de artigos (já publicados). O Capítulo 7 apresenta algumas conclusões e reflexões sobre os trabalhos realizados e futuros.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão introduzidos e discutidos diversos conceitos relevantes aos estudos desenvolvidos até o presente momento. Primeiramente, serão apresentados em ordem cronológica de descoberta os alótropos e nanoestruturas de carbono já conhecidos, eventualmente abordando em mais detalhes a subclasse de nanoestruturas onde o objeto deste trabalho se insere. Na sequência, serão brevemente discutidas ferramentas de ciência de materiais computacional, e como estas podem ser utilizadas na caracterização e desenvolvimento de novos materiais.

### 2.1 Alótropos de Carbono

Os compostos de carbono têm grande importância e destaque dentro da nossa sociedade. Combustíveis não renováveis, que permitem as comodidades da vida moderna, são derivados de carbono, assim como suas emissões, que contribuem diretamente para alterações no clima. Além disso, o carbono é central em processos biológicos que são fundamentais para a existência de vida. (West, 2008)

O carbono é o primeiro elemento da coluna IV da tabela periódica, contendo 6 elétrons, 4 deles na camada de valência. Sua configuração eletrônica permite a formação de três hibridizações diferentes em ligações covalentes envolvendo os orbitais  $s$  e  $p$  da camada de valência;  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ , levando a estruturas moleculares com geometria variada, conforme ilustrado na Figura 2.1. Esta característica define o carbono como um elemento de versatilidade incomparável, sendo base de materiais com conjuntos de propriedades completamente diferentes. (Sharon e Sharon, 2010)

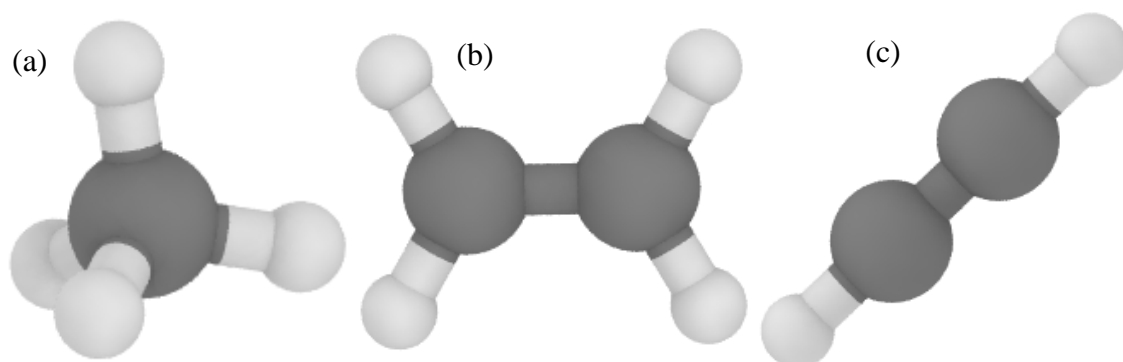


Figura 2.1 – Estruturas atômicas do (a) metano, (b) eteno e (c) etino, ilustrando as geometrias típicas de átomos de carbono com hibridizações  $sp^3$  (configuração tetraédrica),  $sp^2$  (configuração trigonal plana) e  $sp$  (configuração linear), respectivamente.

Esta versatilidade é mais bem observada ao se analisar os dois alótropos de carbono mais comuns: grafite e diamante. A estrutura do grafite é composta por folhas compostas de carbono hibridizado em  $sp^2$ , empilhadas e unidas por fracas forças de Van der Waals, conforme ilustrado na Figura 2.2(d). Esta configuração leva a um material de baixa dureza, pois as camadas deslizam umas sobre as outras sob tensão, permitindo que o material seja utilizado como lubrificante seco, por exemplo (West, 2008).

O diamante, por outro lado, cuja estrutura está ilustrada na Figura 2.2(c), é composto de átomos de carbono hibridizado em  $sp^3$ , formando uma rede composta por duas redes FCC interpenetrantes, o que leva a uma resistência mecânica excepcional. Isso permite a aplicação de diamante em equipamentos de alta pressão e brocas especializadas. Diferenças na hibridização das ligações também afetam propriedades eletrônicas, óticas, magnéticas e térmicas (West, 2008).

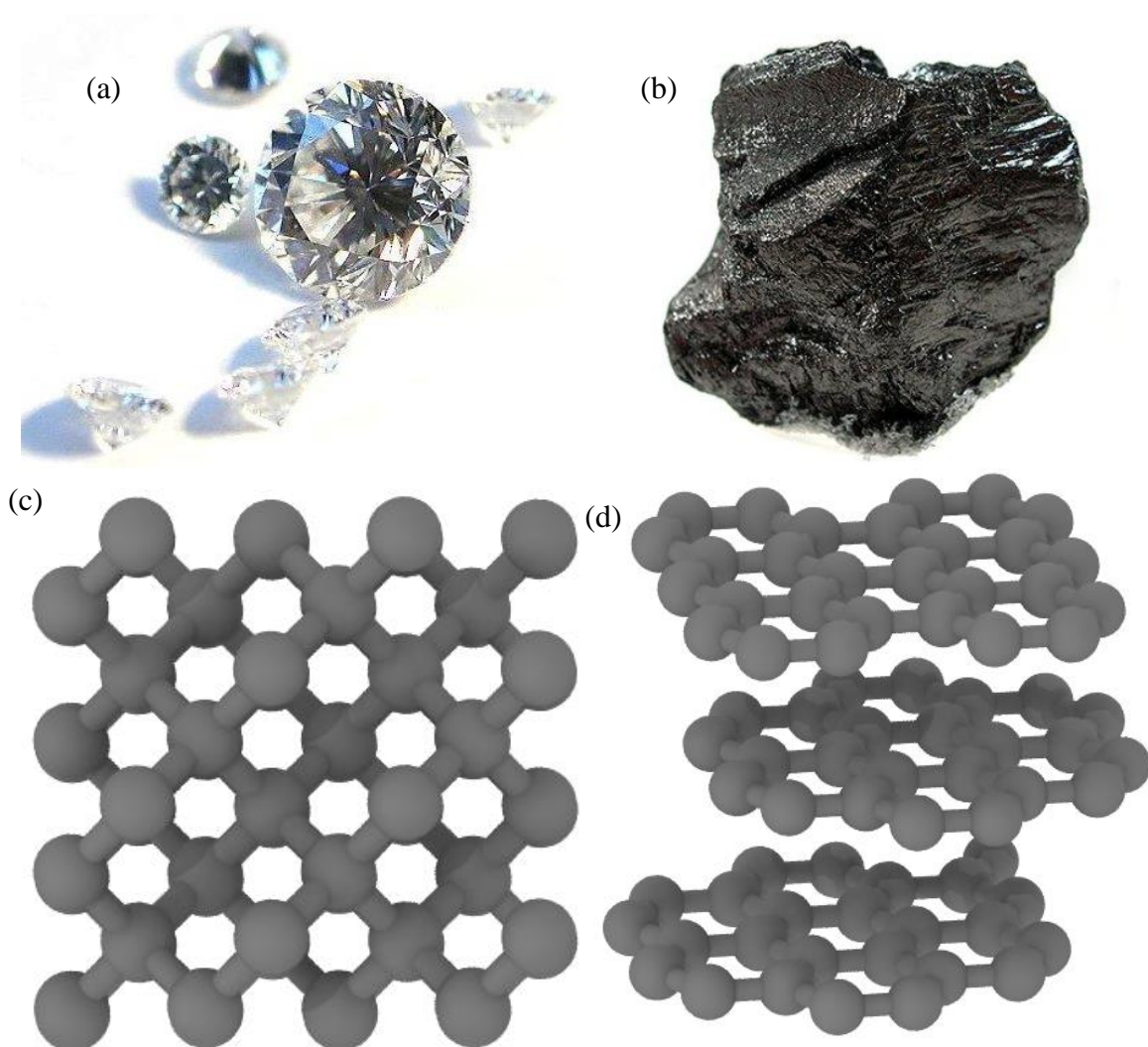


Figura 2.2 – Amostras de (a) diamante e (b) grafite (Fonte: Wikicommons, 2009), comparadas com suas respectivas estruturas atômicas ((c) e (d)).

## 2.2 Nanoestruturas de Carbono

O conceito de nanotecnologia foi apresentado pela primeira vez há quase 60 anos. Richard Feynman falou sobre a ideia de utilizar átomos como unidades construtivas, manipulando-os para compor dispositivos nunca antes imagináveis (Feynman, 1960). A nanotecnologia consiste no estudo de materiais com dimensões na ordem de nanômetros ( $10^{-9}$  m), com ênfase em materiais cujas propriedades são significativamente alteradas devido à redução de suas dimensões, possibilitando aplicações novas e inovadoras (Sengupta and Sarkar, 2015). Estas mudanças ocorrem devido à maior relação entre superfície e volume, fazendo com que os efeitos de superfície compitam com os efeitos do material bulk, e à manifestação de efeitos de natureza quântica que ocorrem nesta escala. Isso pode levar a alterações drásticas das propriedades físicas dos materiais assim como da atividade química (Sengupta and Sarkar, 2015).

Dentre os primeiros destaques no campo de pesquisa na área, é notável a síntese do fulereno,  $C_{60}$  (Kroto *et al.*, 1985). Esta estrutura, uma das primeiras nanoestruturas sintetizadas e caracterizadas, desafiou a ideia que o elemento carbono possuía apenas três alótropos: grafite, diamante e amorfo. Sua estrutura, ilustrada na Figura 2.3, possui átomos hibridizados em  $sp^2$ , gerando hexágonos e pentágonos que formam gaiolas. Este formato abriu um leque de possibilidades para aplicações através da alteração química de sua superfície e/ou interior, modificando-se assim a estrutura e, conseqüentemente, suas propriedades (Bosi *et al.*, 2003).

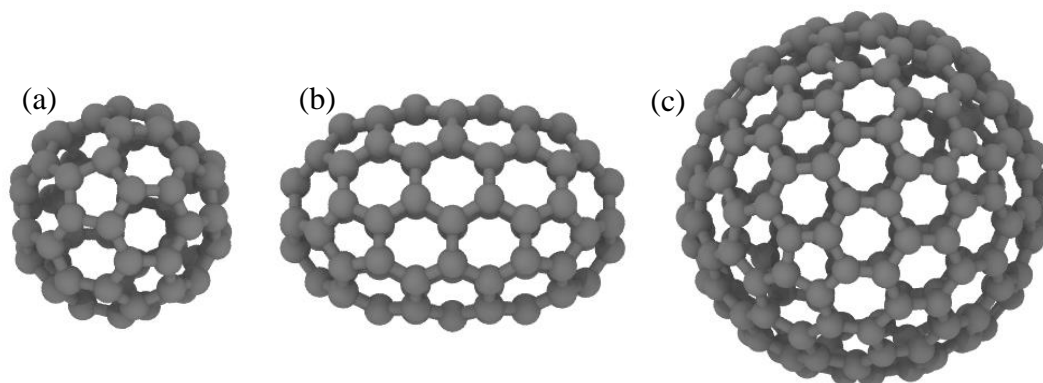


Figura 2.3 – Estrutura atômica de alguns exemplos de fulerenos, como o (a)  $C_{60}$ , (b)  $C_{90}$  e (c)  $C_{180}$

A síntese do fulereno motivou novos trabalhos buscando a obtenção de outras nanoestruturas de carbono. Os nanotubos de carbono foram sintetizados alguns anos depois do fulereno (Iijima, 1991), e são caracterizados por uma estrutura unidimensional formada conceitualmente por uma ou mais camadas de grafeno (unidade estrutural do grafite, com ligações C–C hibridizadas em  $sp^2$ ), enroladas sobre si. A estrutura fundamental do nanotubo é definida

através de sua *quiralidade*, que por sua vez é definida por dois números inteiros,  $(n,m)$ , que caracteriza a direção deste processo de enrolamento como pode ser visto na Figura 2.4, o que leva a mudanças significativas de suas propriedades físicas (Dresselhaus *et al.*, 1995).

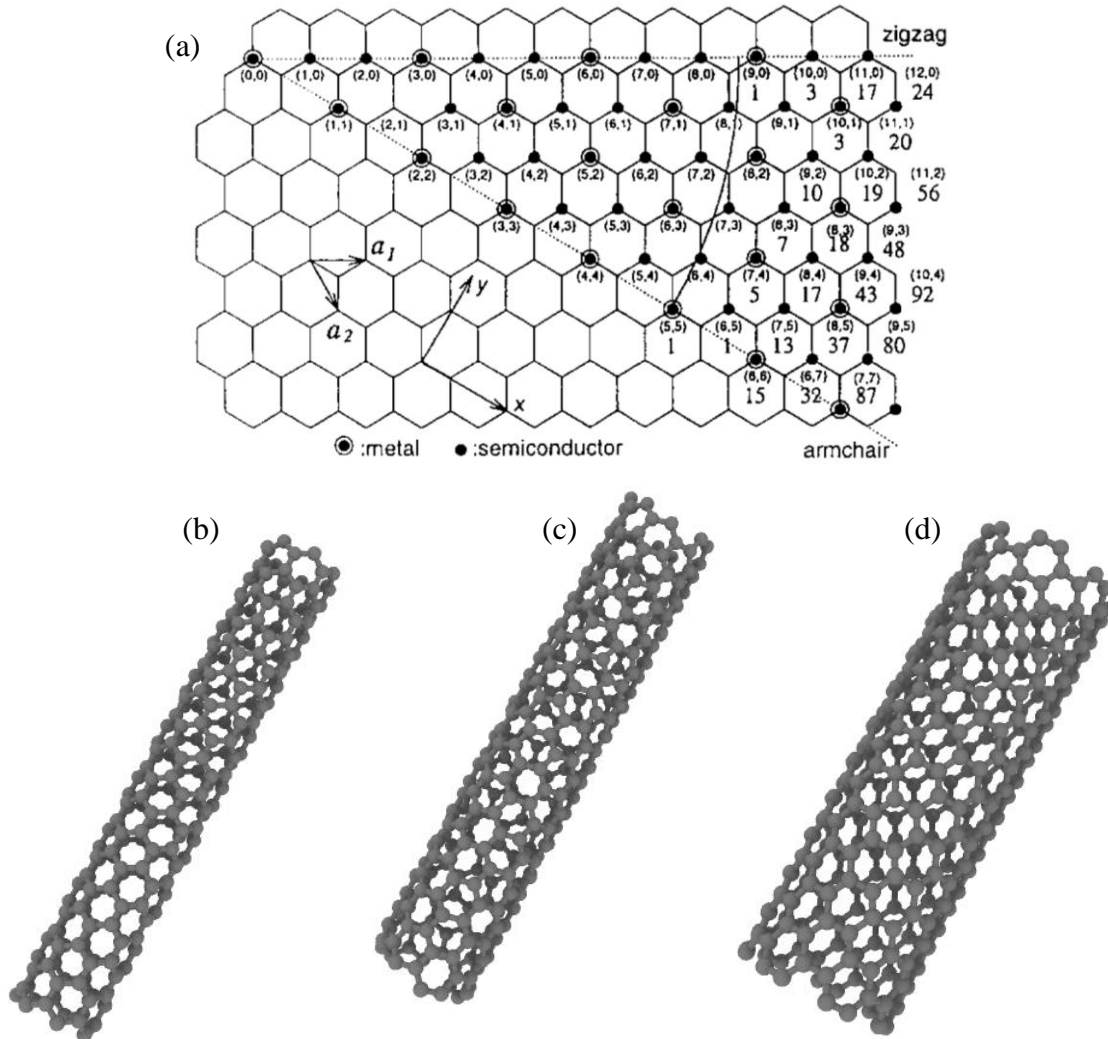


Figura 2.4 – (a) Visualização das variações possíveis na formação de nanotubos a partir de uma lâmina de grafeno de acordo com o vetor quiral, onde cada ponto corresponde a valores distintos de  $n$  e  $m$  e, conseqüentemente, a comportamentos eletrônicos distintos (Dresselhaus *et al.*, 1995). Em seqüência, estrutura atômica de alguns exemplos de nanotubos para cada quiralidade: (b) zigzag  $(7,0)$ , (c) *chiral*  $(7,3)$  e (d) *armchair*  $(7,7)$

Nanotubos de carbono foram as primeiras nanoestruturas de carbono onde propriedades mecânicas se destacaram como um dos principais atrativos. Devido à maior força de ligações  $sp^2$  frente às ligações  $sp^3$  do diamante, os nanotubos de carbono se mostram como alguns dos mais resistentes materiais existentes, apresentando tensão de ruptura na faixa de 90-110 GPa, módulo de Young na ordem de 0,9 TPa, e deformação de ruptura de 20% (WenXing *et al.*, 2004, Chang *et al.*,

2010). Sua resistência específica é na ordem de  $4 - 7,5 \times 10^7$  N m/kg, e sua dureza específica  $4 - 5 \times 10^8$  N m/kg (WenXing *et al.*, 2004). Estes valores estão praticamente duas ordens de grandeza acima de materiais convencionais como aço, por exemplo (Cardarelli, 2008). Esta ampla superioridade em desempenho mecânico criou um dos principais nichos para nanotubos de carbono: a área de compósitos, ou seja, a incorporação de nanotubos de carbono em outros materiais para melhorar as propriedades mecânicas destes. Outras possíveis aplicações de destaque surgiram também devido as suas propriedades eletrônicas exóticas, como na área de microeletrônicos (De Volder *et al.*, 2013).

O grafeno foi umas das nanoestruturas de carbono de maior destaque do século XXI, consistindo de uma camada bidimensional de um átomo de espessura de carbono hibridizado em  $sp^2$ , gerando uma estrutura hexagonal, ilustrada na Figura 2.5. Também pode ser descrito como um nanotubo de carbono desenrolado ou como a unidade fundamental do grafite.

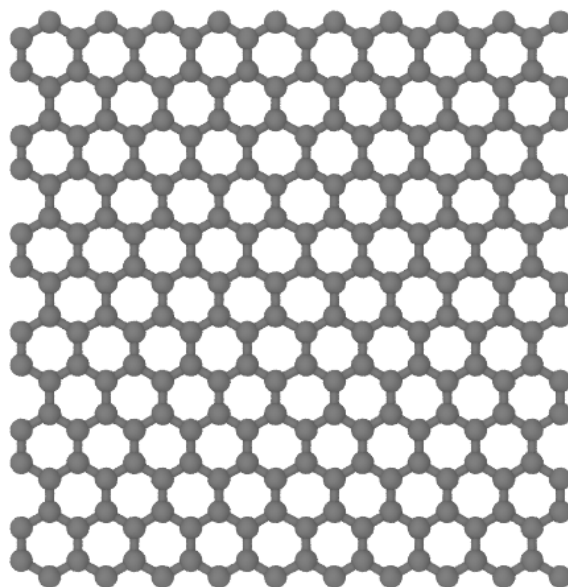


Figura 2.5 – Estrutura atômica de uma folha de grafeno

O material chamou atenção pela forma curiosa que foi isolado, utilizando fita adesiva e blocos de grafite (Novoselov *et al.*, 2004). Assim como os nanotubos de carbono, o grafeno apresenta propriedades excepcionais, vindo a ser denominado um material “milagroso”. Propriedades mecânicas e térmicas excelentes, além de altíssima mobilidade eletrônica e potencial para funcionalização abriu portas para o material ser especulado em diversas aplicações inovadoras, como sensores, microeletrônicos, mecanismos para transporte de fármacos, resinas, *displays*, entre outras (Novoselov *et al.*, 2012).

Apesar do grande entusiasmo gerado a partir da síntese e caracterização destes materiais, todos apresentando conjuntos de propriedades excepcionais, diversos aspectos previnem estes materiais, mesmo após décadas de pesquisa, de serem amplamente utilizados em aplicações práticas. Os métodos de produção disponíveis hoje necessariamente favorecem ou a quantidade de material produzido ou a qualidade deste, e, sendo a qualidade diretamente ligada às propriedades excelentes dos nanomateriais de carbono, aplicações mais avançadas que necessitam desta qualidade se tornam inviáveis, enquanto as mais viáveis se mostram pouco impactantes tendo em mente o potencial das nanoestruturas de carbono. (Novoselov *et al.*, 2012)

Estes desafios motivam a pesquisa de nanomateriais de carbono atualmente, visando aprimorar processos produtivos, ou gerando novas nanoestruturas com potencial de aplicação em novas tecnologias. Algumas tendências incluem nanoestruturas híbridas, feitas através da combinação de grafeno, nanotubos e fulerenos buscando superar desafios produtivos e, principalmente, expandir o horizonte de aplicações (Tour *et al.*, 2014, Lv *et al.*, 2014, Ozturk *et al.*, 2016). Funcionalização e/ou inserção de defeitos em nanoestruturas de carbono também são alternativas que modificam as propriedades dos nanomateriais de carbono, permitindo novas aplicações (Bai *et al.*, 2010, Ma *et al.*, 2010). Finalmente, diversas linhas de pesquisa trabalham na criação de estruturas inéditas com propriedades diferenciadas, como foi o caso do *carbyne* (Nair *et al.*, 2011), o novo material mais forte do mundo devido a sua estrutura linear com ligações  $sp^2$ , estabilizada no interior de um nanotubo de carbono, ou da classe dos grafinos, que expandem as propriedades eletrônicas do grafeno (Kim e Choi, 2012). Em geral, novos materiais podem trazer soluções e novos desafios, sempre buscando a evolução da ciência e tecnologia.

### 2.3 Nanofilamentos de Diamante

Dentro da crescente família de nanoestruturas de carbono, uma das mais recentes adições consiste nos denominados nanofilamentos de diamante ou nanofilamentos de carbono (DNTs - *diamond nanothreads* ou *carbon nanothreads*). Sintetizado em 2014 por Fitzgibbons e colaboradores (Fitzgibbons *et al.*, 2015) a partir da compressão do benzeno cristalino a temperatura ambiente, o nanofilamento de diamante recebeu este nome por consistir em um filamento unidimensional de carbono e hidrogênio cujas ligações são hibridizadas em  $sp^3$ , como no diamante. A estrutura predominante do material, apresentada na Figura 2.6, já havia sido proposta em um estudo teórico anterior, como o nanotubo de carbono  $sp^3$  de menor diâmetro possível chamado de *Tube(3,0)* (Stojkovic *et al.*, 2001).

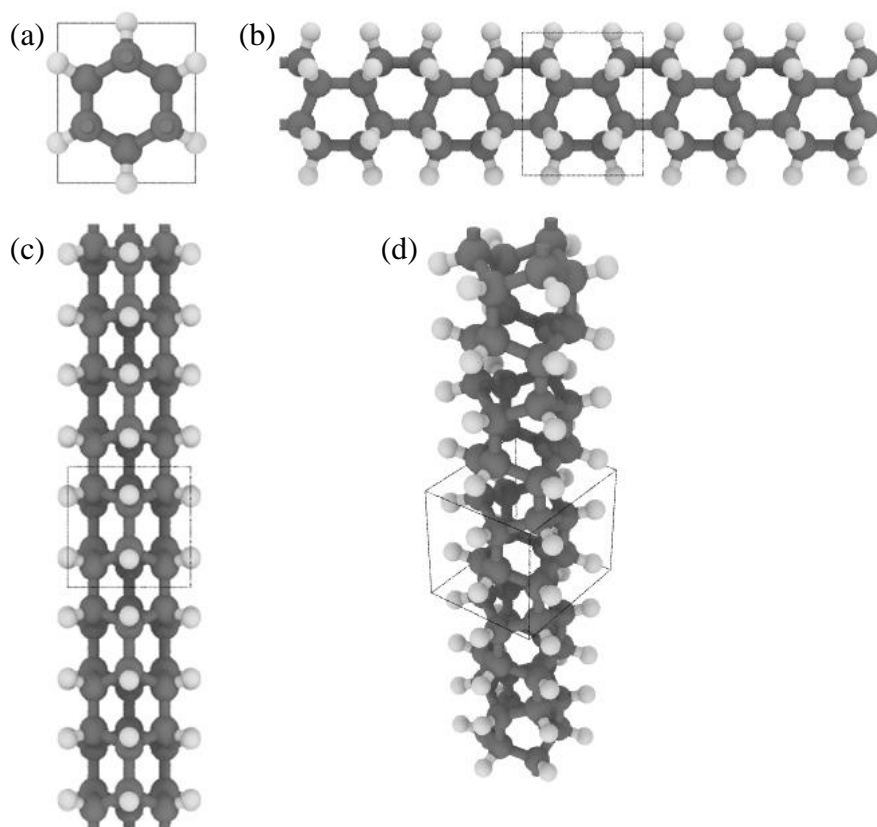


Figura 2.6 – Estrutura atômica de um nanofilamento de diamante, mostrando o empilhamento de anéis de benzeno, em (a) vista frontal, (b) vista lateral, (c) vista superior e (d) perspectiva. Nestas imagens, pode-se observar a supercélula do nanofilamento, com um destaque em sua célula unitária.

O estudo experimental (Fitzgibbons *et al.*, 2015) mostra que a estrutura do material sintetizado, ilustrada na Figura 2.7, consiste de domínios da estrutura ilustrada na Figura 2.6, pontuada por defeitos tipo Stone-Wales, que diminuem a resistência mecânica em relação ao original, porém aumentam a flexibilidade do material. A estrutura formada integralmente pela conexão resultante deste defeito também havia sido prevista teoricamente antes da síntese dos nanofilamentos (Wen *et al.*, 2011).



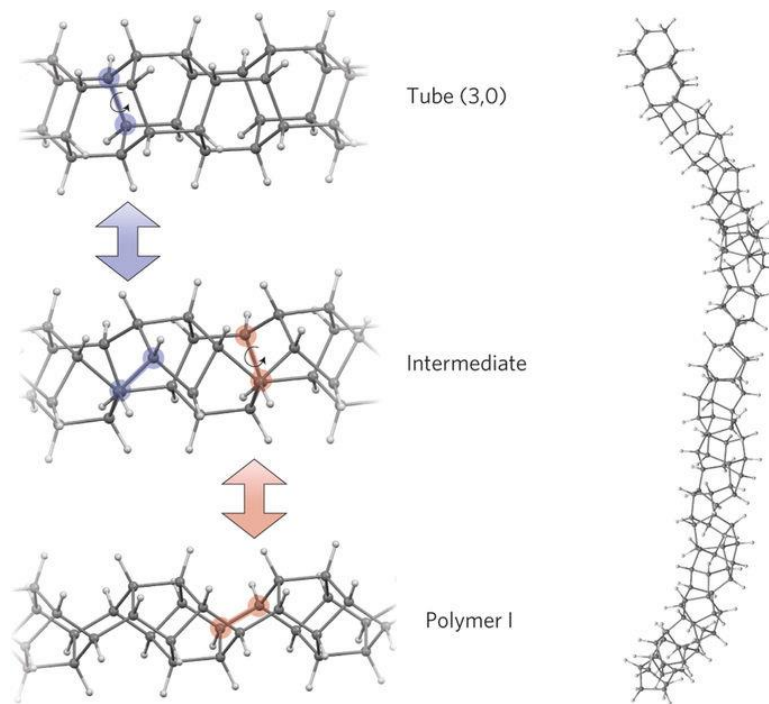


Figura 2.7 – Estrutura atômica de um nanofilamento de diamante, segundo Fitzgibbons et al. (2015), propostos a partir de observações experimentais e cálculos computacionais, mostrando diferentes domínios de nanofilamentos e a transição entre estes.

A partir da síntese deste material, diversos estudos teóricos surgiram, explorando outras possibilidades na formação de estruturas a partir do benzeno, além de estimar as propriedades físicas do novo material.

Xu e colaboradores (2015) realizaram um estudo mapeando possíveis conexões entre anéis de benzeno, propondo novas possibilidades de nanoestruturas similares, algumas das quais estão ilustradas na Figura 2.8. No total, 50 estruturas originais foram propostas sendo que 15 foram consideradas as mais estáveis pelos critérios estabelecidos pelos autores, e suas diferenças estão nas conexões entre as moléculas de benzeno, que levam a diferenças significativas na morfologia do material e no seu comportamento mecânico.

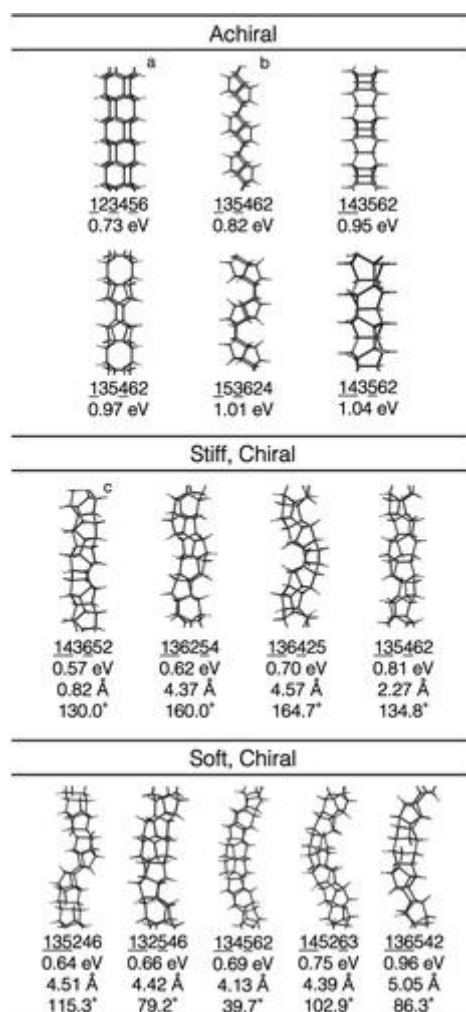


Figura 2.8 – Estruturas atômicas de diversos nanofilamentos de diamante, propostos por Xu e colaboradores (2015), categorizadas por comportamento mecânico e natureza da estrutura. Junto a cada estrutura são citadas algumas propriedades definidas pelo autor como a medida de estabilidade relativa (eV) e medidas do desvio de linearidade estrutural (Å e °).

Roman e colaboradores (2015) e Zhan e colaboradores (2016) utilizaram simulações de dinâmica molecular empregando potenciais interatômicos e parametrizações tradicionalmente empregadas para outras nanoestruturas de carbono (AIREBO e ReaxFF) para estimar algumas propriedades mecânicas dos nanofilamentos de diamante. Os resultados mostraram valores de tensão de ruptura na faixa de 79 a 141 GPa, módulo de Young entre 0,29 e 1,1 TPa, valores até mesmo superiores a nanotubos de carbono e grafeno.

A grande variabilidade nos resultados pode ser atribuída principalmente à natureza das estruturas estudadas, aos potenciais interatômicos e às parametrizações utilizadas. Existem diversos potenciais e parametrizações disponíveis na literatura, desenvolvidos para outros alótropos e nanoestruturas de carbono, porém a sua utilização na predição de propriedades mecânicas de novos

materiais deve ser validada de alguma forma. Além disso, a natureza unidimensional do material abre especulação quanto ao seu “diâmetro efetivo”, o que afeta o valor das propriedades computadas.

Finalmente, outros trabalhos teórico-computacionais avaliaram o potencial de nanofilamentos de diamante para uso em compósitos (Zhan *et al.*, 2016), outros buscam entender melhor o processo de síntese (Chen *et al.*, 2015), e outros estimam outras propriedades de interesse, como condutividade térmica, visando diferentes aplicações (Zhan *et al.*, 2016). A grande quantidade de trabalhos publicados nesta subárea em um curto espaço de tempo demonstra o interesse que esta nova nanoestrutura de carbono gerou na comunidade científica.

## 2.4 Ciência de Materiais Computacional

A caracterização de nanomateriais após sua síntese tipicamente traz diversas informações sobre sua estrutura e propriedades, porém não necessariamente consegue oferecer um entendimento completo do material que foi produzido. Além disso, experimentos frequentemente são longos e caros, e muitas vezes inviabilizam pesquisas exploratórias.

A ciência de materiais computacional consiste em um conjunto de técnicas computacionais que permite estudar as características estruturais de materiais e simular o seu comportamento em diferentes escalas e condições físicas (temperatura, pressão, deformação mecânica, etc.). Estas trazem um melhor entendimento sobre relações entre estrutura e propriedades apresentadas por materiais existentes, e permitem estudos sistemáticos, que podem reduzir dependência de experimentos, muitas vezes onerosos. Além disso, estas técnicas podem trazer novo *insight*, ao fornecer informações difíceis de serem obtidas experimentalmente e potencialmente explicar fenômenos observados no laboratório.

Dentro da área de ciência de materiais computacional existem diversos métodos, completamente diferentes em relação ao custo computacional, embasamento teórico e escalas (tempo e comprimento) dos sistemas abordados. Nanoestruturas, devido a sua natureza fundamental, são descritas de forma mais apropriada por métodos atomísticos, como simulações de dinâmica molecular (Rapaport, 2004), simulações de Monte Carlo (Frenkel e Smit, 2001) e cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (Martin, 2004). Estes diferentes métodos têm vantagens e desvantagens, além de limitações quanto ao tipo de propriedades que podem ser calculadas.

Os trabalhos desenvolvidos e apresentados neste documento utilizam tanto o método de dinâmica molecular (MD) clássica como cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT). O primeiro permite a representação de sistemas de grandes dimensões (+10000 átomos) de

forma eficiente, utilizando potenciais interatômicos contendo parâmetros empíricos, porém limitado à obtenção de propriedades estruturais, mecânicas, térmicas e de transporte, devido à descrição puramente clássica utilizada em sua formulação. Os cálculos baseados na teoria do funcional da densidade, baseados em princípios de mecânica quântica, permitem a avaliação de uma gama maior de propriedades, incluindo propriedades eletrônicas, óticas e magnéticas, sem depender de parâmetros empíricos, porém limitados a sistemas com dezenas a centenas de átomos, o que limita sua aplicação. Maiores detalhes sobre estes métodos serão descritos no próximo capítulo.

## 3 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

Neste capítulo será descrita a metodologia computacional utilizada neste trabalho, incluindo detalhes das simulações de dinâmica molecular e dos cálculos baseados na teoria do funcional da densidade, os pacotes utilizados para os cálculos assim como pré- e pós-processamento, e, finalmente, os testes que foram realizados e as propriedades que foram determinadas.

### 3.1 Criação e Caracterização das Estruturas Atômicas

O primeiro passo de cada estudo a ser apresentado consiste na criação das estruturas atômicas para as simulações. Para tal, usa-se pacotes que interpretam e manipulam arquivos de coordenadas atômicas, utilizando operações como rotação e translação de estruturas, e translação e remoção de átomos. Tais operações são feitas utilizando códigos desenvolvidos no pacote de computação científica Scilab (Enterprises, 2012). Os arquivos referentes às estruturas obtidos por estes códigos podem, então, ser utilizados como dados de entrada para os pacotes de simulação. Algumas destas e outras operações, além da visualização e pós-processamento de estruturas, também podem ser feitas utilizando os softwares Avogadro (Hanwell *et al.*, 2012), Jmol (Jmol, 2004), Ovito (Stukowski, 2009) e AtomEye (Li, 2003).

Existe também um grande interesse e necessidade de se caracterizar as nanoestruturas propostas, particularmente as nanoestruturas porosas (Capítulo 6). Algumas propriedades, como a distribuição do tamanho de poros, a fração de vazios e a área superficial específica são fundamentais para avaliar sua aplicabilidade como peneiras moleculares, e dispositivos de armazenamento de gás. Desta forma, foi utilizado o pacote online MOF Explorer (disponível em <http://mausdin.github.io/MOFsite/mofPage>) que utiliza a metodologia descrita por Gelb e Gubbins (1999) para calcular as variáveis mencionadas. É importante notar que existem parâmetros associados ao método que definem a sua precisão, porém aumentam seu custo computacional. Desta forma, é necessário realizar testes de convergência preliminares para que possamos definir parâmetros que gerem propriedades mensuradas com baixa variabilidade em um intervalo de tempo aceitável.

### 3.2 Simulações de Dinâmica Molecular

Um dos métodos mais utilizados na área de ciência de materiais computacional é a dinâmica molecular (MD – *Molecular Dynamics*). Simulações de dinâmica molecular clássica consistem na

resolução das equações de movimento (2ª Lei de Newton) para um sistema de  $N$  corpos que interagem entre si, onde  $N$  é o número de átomos em um sistema:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \sum_{j \neq i}^N F_{ij} \quad (3.1)$$

$$\vec{F}_{ij} = -\nabla \vec{U}(r_{ij}) \quad (3.2)$$

onde  $\vec{r}_i$  é o vetor posição,  $m_i$  a massa de cada átomo  $i$  do sistema, e  $r_{ij}$  o vetor distância entre dois átomos  $i$  e  $j$ . O termo  $\vec{F}_{ij}$  corresponde às forças de interação entre os átomos do sistema, obtida através de uma função  $\vec{U}(r_{ij})$  chamada de *potencial interatômico*, que busca descrever de forma empírica as interações relevantes (intra e intermoleculares). Resolvendo as equações temos como resultado os vetores posição  $\vec{r}_i$  e velocidade  $\vec{v}_i$  ao longo do tempo (trajetórias atômicas). Utilizando relações de mecânica estatística, podemos obter propriedades mensuráveis de interesse, como pressão e temperatura, entre outras (Rapaport, 2004). Além disso, as trajetórias podem ser visualizadas e processadas com o objetivo de observar o comportamento dinâmico do sistema, permitindo a identificação de mecanismos e outros fenômenos relevantes.

O método de dinâmica molecular é extensamente utilizado na predição da estrutura atômica, e de propriedades mecânicas, térmicas e de transporte de diversos tipos de materiais, além de ter ampla utilidade no estudo de sistemas fluidos, no comportamento de biomoléculas, na investigação de mecanismos de reação, entre muitas outras aplicações. (Rapaport, 2004)

### 3.2.1 Potenciais Interatômicos

A escolha de um potencial interatômico apropriado é vital para garantir uma simulação que apresente resultados coerentes, respeitando e descrevendo corretamente a estrutura e propriedades dos sistemas em estudo. Estes potenciais dependem de parâmetros totalmente empíricos, e estes são estimados usando cálculos de primeiros princípios e/ou dados experimentais. Estes potenciais permitem a descrição de sistemas complexos em uma escala maior que a permitida em cálculos de primeiros princípios, com um custo computacional relativo menor devido à maior simplicidade na descrição das interações interatômicas. Nos trabalhos a serem apresentados, dois potenciais interatômicos foram utilizados, cuja formulação será descrita nas seguintes subseções.

#### 3.2.1.1 AIREBO

O potencial AIREBO – *Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order* (Stuart *et al.*, 2000) é um potencial de múltiplos corpos que descreve de forma automática a hibridização das ligações, o número de coordenação, e a quebra de ligações. Sua formulação consiste de

$$(3.3)$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} [U_{ij}^{REBO} + U_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} U_{kijl}^{TORSION}]$$

onde  $U$  é a energia potencial, dividida em três contribuições. O termo  $U_{ij}^{REBO}$  está relacionado às ligações covalentes, derivado do potencial REBO (Brenner, 1990), que permite que o modelo trate cenários com quebra e formação de ligações (o que o classifica como um potencial reativo), ao mesmo tempo em que trabalha respeitando as ordens de ligação típicas do carbono. O termo  $U_{ij}^{LJ}$  inclui interações intermoleculares de longa distância, enquanto o termo  $U_{kijl}^{TORSION}$  está relacionado à formação de diedros dentro de estruturas de carbono. A formulação matemática destes termos como função das distâncias interatômicas pode ser encontrada no trabalho original de Stuart e colaboradores (Stuart *et al.*, 2000).

Este potencial é amplamente utilizado no estudo de nanoestruturas de carbono, sendo a sua parametrização realizada a partir da estrutura e diversas propriedades de alótropos de carbono e hidrocarbonetos, levando a resultados confiáveis, porém limitados a estruturas exclusivamente contendo carbono e hidrogênio. (Zhao *et al.*, 2009; Pei *et al.*, 2010, Grantab *et al.*, 2010; Machado *et al.*, 2013)

### 3.2.1.2 ReaxFF

O potencial ReaxFF (*Reactive Force Field*) é também um potencial de múltiplos corpos adequado para avaliar a quebra e formação de ligações (reativo), desenvolvido por van Duin e colaboradores (2001) inicialmente para uso em sistemas envolvendo hidrocarbonetos. Sua formulação, no entanto, é mais genérica, permitindo parametrizações para sistemas completamente diferentes (Senftle *et al.*, 2016). A energia potencial total do sistema segundo o ReaxFF é descrita como

$$U = U^{bond} + U^{over} + U^{under} + U^{VA} + U^{Pen.} + U^t + U^{CE} + U^{VdW} + U^{Coulomb} \quad (3.4)$$

onde  $U^{bond}$  é a energia de ligação,  $U^{over}$  e  $U^{under}$  são as energias de excesso e deficiência de coordenação,  $U^{VA}$  é a energia do ângulo de valência,  $U^{Pen.}$  é a energia de penalidade de ligação dupla no ângulo de valência,  $U^t$  é energia do ângulo de torção,  $U^{CE}$  é a energia de conjugação,  $U^{VdW}$  é a energia de Van der Walls, e  $U^{Coulomb}$  é a energia de Coulomb. Uma descrição matemática completa destes termos pode ser encontrada no trabalho original de Van Duin e colaboradores (van Duin *et al.*, 2001).

O caráter versátil e genérico deste potencial, apesar de vantajoso, diminui sua transferibilidade, necessitando reparametrização para utilização em sistemas com os mesmos

átomos, porém com natureza diferente (hidrocarbonetos versus alótropos de carbono, por exemplo), sob o risco de apresentar erros significativos, como será verificado nos próximos capítulos.

Existem atualmente diversas parametrizações do ReaxFF que podem ser utilizadas no estudo de nanoestruturas de carbono, como as parametrizações “ReaxFF – FC” (Mueller *et al.*, 2010), “ReaxFF – C” (Singh *et al.*, 2013) e “ReaxFF – CHO” (Chenoweth *et al.*, 2008). Frequentemente novos estudos produzem novos conjuntos de parâmetros com base em conjuntos previamente reportados para melhor adaptá-los a novas circunstâncias (Smith *et al.*, 2017). Os estudos que descritos nos capítulos utilizam as seguintes parametrizações: “ReaxFF – FC” e “ReaxFF – CHO”, para configurações contendo carbono e hidrogênio.

### 3.2.2 Procedimento de Testes Realizados por MD

As simulações apresentadas neste documento foram realizadas utilizando o pacote computacional LAMMPS (Plimpton, 1995), que permite conduzir simulações em equilíbrio e fora do equilíbrio, permitindo a imposição de forças motrizes externas, requeridas para a realização de testes mecânicos, por exemplo. O LAMMPS disponibiliza uma ampla gama de ferramentas de pós-processamento, e diversos potenciais interatômicos inclusos, incluindo os utilizados neste trabalho.

A primeira etapa nas simulações é a relaxação estrutural, cujo objetivo é obter a conformação de menor energia para os átomos na estrutura. Esta configuração será o ponto de partida para outros testes. Esta relaxação pode ser realizada de duas formas: através de um algoritmo convencional de otimização (método de Newton/gradientes conjugados e similares), ou uma simulação de MD convencional sob baixa temperatura (tipicamente 0,1 K), com intervalo de duração adequado para a estrutura atingir o equilíbrio.

O controle de temperatura é feito com auxílio do termostato de Berendsen (Berendsen *et al.*, 1984), com uma constante de amortecimento de  $0,1 \text{ ps}^{-1}$ . Analogamente, a pressão do sistema também é controlada pelo barostato de Berendsen (Berendsen *et al.*, 1984), com constante de amortecimento variando entre 100 a  $1000 \text{ ps}^{-1}$ . Ambos atuam escalonando a velocidade dos átomos e o tamanho da caixa de simulação, respectivamente. A constante de amortecimento serve como coeficiente de resposta dinâmica, e deve ser propriamente configurada para que o sistema não oscile (amortecimento baixo) ou se torne excessivamente lento (amortecimento alto).

Para a realização de um teste de deformação mecânica, a estrutura é inicialmente equilibrada na temperatura de teste, mantendo-se a pressão nula em todas as direções em que a estrutura for periódica. Após, impõe-se uma taxa de deformação constante em uma direção até que se constate a fratura do sistema. No caso de materiais bi-e-tri-dimensionais, o barostato deve ser mantido na(s)



direção(ões) perpendicular(es), de modo a permitir a contração tipicamente recorrente da deformação original (efeito de Poisson). A taxa de deformação deve ser escolhida de maneira que não acarrete variabilidade significativa das propriedades de interesse. Uma taxa de deformação excessiva pode causar alterações nos valores da propriedade predita, porém uma taxa muito baixa eleva o custo computacional das simulações. Desta forma, é necessário realizar um teste de convergência para verificar a maior taxa possível que forneça um resultado equivalente aos obtidos sob taxas menores.

Para obtenção das componentes do tensor das tensões atômicas  $\tau_{nm}^i$  de um átomo  $i$ , requeridas para levantamento das curvas de tensão-deformação, utiliza-se a equação virial (Thompson, 2009), a partir das configurações instantâneas (posições, forças e velocidades):

$$\tau_{nm}^i = \frac{1}{\Omega} \left[ -m_i v_m^i v_n^i + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} r_m^{ij} F_n^{ij} \right] \quad (3.5)$$

onde  $\Omega$  é o volume atômico e  $v$  é a velocidade do átomo  $i$ . Com a soma das tensões atômicas em todos os átomos da estrutura, determinam-se as componentes do tensor das tensões ( $\tau$ ) no material. Para analisar a distribuição de tensões na estrutura estudada, utiliza-se também uma invariante do tensor das tensões, chamada de tensão de Von Mises ( $\tau_{VM}$ ):

$$\tau_{VM} = \sqrt{\frac{1}{2} [(\tau_{xx} - \tau_{yy})^2 + (\tau_{yy} - \tau_{zz})^2 + (\tau_{zz} - \tau_{xx})^2] + 3(\tau_{xy}^2 + \tau_{yz}^2 + \tau_{zx}^2)} \quad (3.6)$$

Com a curva de tensão-deformação completa, são extraídas as principais propriedades de interesse, como o módulo de Young (a inclinação da curva na região elástica linear), e a tensão e deformação de ruptura. Um exemplo de curva de tensão-deformação está ilustrado na Figura 3.1.

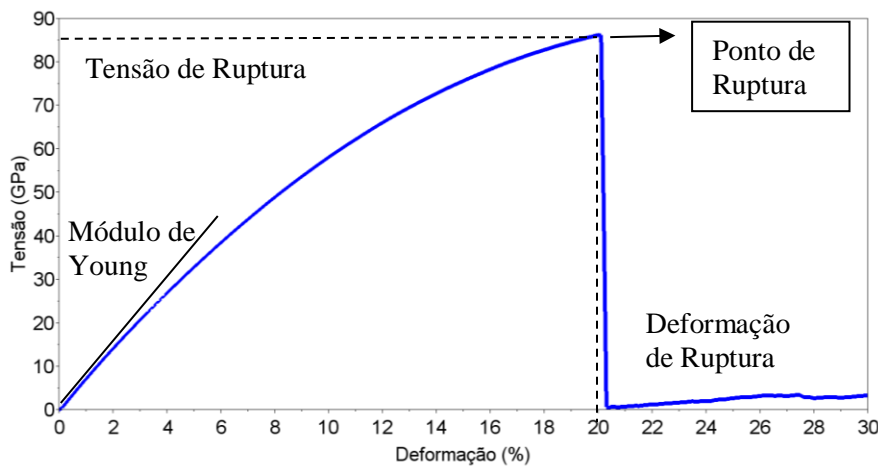


Figura 3.1 – Exemplo de uma curva de tensão-deformação obtida em uma simulação MD, e as propriedades mecânicas que podem ser determinadas diretamente a partir desta.

Se tratando de nanoestruturas unidimensionais e bidimensionais, existe a questão de como definir o volume atômico. Em geral, existem duas possibilidades: reportar valores de tensão 1D ou 2D, ou estimar/propor um valor de espessura para reportar um valor de tensão 3D. A tensão 1D consiste efetivamente na força que deve ser aplicada em uma nanoestrutura para deformá-la. Desta forma, a tensão de ruptura se torna a força que deve ser utilizada para romper o material. Similarmente, a tensão 2D é a força utilizada dividida pelo comprimento característico da estrutura na direção perpendicular à deformação. Em ambos os casos, não é necessário qualquer especulação quanto à espessura do material, o que é positivo, pois cria uma base singular de comparação.

Entretanto, é muitas vezes desejada uma estimativa de tensão 3D, de modo a comparar as propriedades obtidas com a de outros materiais convencionais. Nesse caso as dimensões remanescentes dos materiais podem ser definidas de diversas maneiras, como através da distância de equilíbrio entre imagens periódicas da nanoestrutura, que pode ser obtida por um procedimento de minimização de energia; um exemplo é a definição da espessura de folhas de grafeno, tomada geralmente como 3.35 ou 3.40 Å, que é o valor típico observado no espaçamento entre camadas do grafite. Outra possibilidade é através do uso do conceito de densidade atômica linear, onde, a partir de um valor de referência para um volume de um átomo ( $\text{Å}^3/\text{átomo}$ ), tomado de um material *bulk*, se estima o volume total da estrutura. O mais importante nestas situações para obter resultados consistentes é manter uma base de comparação coerente entre diferentes sistemas similares, não misturando diferentes métodos de estimação da espessura/área para cada sistema individual.

Com as propriedades extraídas da curva de tensão-deformação, é possível calcular outras propriedades de interesse, como a resistência e rigidez específicas, que consistem em razões entre, respectivamente, a tensão de ruptura e o módulo de Young pela massa específica. Estas propriedades auxiliam particularmente na comparação entre materiais porosos e não-porosos, visto que os primeiros geralmente apresentam propriedades mecânicas absolutas inferiores comparado aos segundos.

Adicionalmente, através de variações dimensionais podemos estimar também a razão de Poisson, que serve como uma medida da deformação causada em um material no(s) eixo(s) perpendicular(es) à deformação imposta pelo teste de deformação uniaxial. Esta razão pode ser definida como a razão entre a deformação do eixo perpendicular ao eixo de deformação e a deformação do eixo principal.

### 3.3 Cálculos de Teoria do Funcional da Densidade

A teoria do funcional da densidade (DFT – *Density Functional Theory*) é um dos métodos mais amplamente utilizados atualmente em ciência dos materiais computacional, baseada em princípios da mecânica quântica. O objetivo é determinar a distribuição de densidade eletrônica para o estado fundamental de um sistema contendo M núcleos e N elétrons.

A teoria tem como base dois teoremas propostos por Kohn e Hohenberg (1964). O primeiro diz que a energia total do sistema pode ser expressa como um funcional (uma função de outra função) único da distribuição de densidade eletrônica. Este procedimento diminui o tamanho do problema a ser solucionado de um sistema com  $3N$  dimensões a um sistema de 3 dimensões (a função de distribuição de densidade eletrônica  $\rho(r)$ ). O segundo teorema diz que a densidade eletrônica correspondente ao estado fundamental deve minimizar a energia do sistema, tal que esta possa ser determinada através da otimização do funcional. As demais propriedades do sistema podem em princípio serem expressas em termos da função de distribuição de densidade eletrônica  $\rho(r)$ .

Com base nestes teoremas, pode-se escrever o funcional através da soma de diversas contribuições, que incluem a energia cinética dos átomos, as interações entre elétron-elétron, núcleo-elétron e núcleo-núcleo, além dos termos correspondentes aos efeitos quânticos não incluídos nos demais, denominado funcional de troca e correlação.

O trabalho de Kohn e Sham (1965) trouxe uma abordagem que viabiliza a aplicação destes teoremas na determinação da estrutura eletrônica do sistema, substituindo o problema multicorpos original por um problema auxiliar envolvendo elétrons não interagentes sob um potencial efetivo (introduzindo os chamados orbitais de Kohn-Sham, através dos quais a função  $\rho(r)$  é diretamente obtida). Detalhes do procedimento numérico usado para obtenção da densidade eletrônica de forma autoconsistente (visto que nem a função  $\rho(r)$  nem os orbitais de Kohn-Sham são conhecidos a priori), pode ser encontrado em Martin (2004). O funcional de troca e correlação não é conhecido de forma exata, e é definido de forma aproximada, ao contrário dos demais que compõem o funcional da densidade. Neste ponto se encontra grande parte da pesquisa sobre o desenvolvimento e aprimoramento de métodos DFT, que é a busca por funcionais que prevejam de forma precisa a distribuição de densidade eletrônica em diferentes sistemas.

A separação dos funcionais permite que o funcional de troca e correlação, apesar de desconhecido em sua forma verdadeira, seja descrito utilizando aproximações. As aproximações para os funcionais de troca e correlação mais amplamente utilizadas na determinação da estrutura eletrônica de sólidos cristalinos e nanoestruturas são a LDA (*Local Density Approximation*), tal que

este dependa somente da densidade local, e a GGA (*Generalized Gradient Approximation*), que inclui também dependência no gradiente local de densidade eletrônica. Algumas das formulações mais usadas são a de Perdew–Wang – PW (Perdew *et al.*, 1992) e a de Perdew –Burke– Ernzerhof – PBE (Perdew *et al.*, 1996). No estudo de moléculas, é comum empregarem os chamados funcionais híbridos, que são feitos a partir de combinações de diferentes funcionais. Alguns exemplos destes são o B3LYP, B3P91, entre outros (Becke, 1993).

Devido à natureza periódica de sólidos cristalinos e nanoestruturas e conseqüentemente da sua estrutura eletrônica, ondas planas (*plane waves* – funções trigonométricas) são empregadas para a expansão dos orbitais de Kohn-Sham. Integrações de funções no espaço recíproco (na 1ª zona de Brillouin) são conduzidas numericamente usando malhas uniformes geradas de forma consistente (*k-points*), empregando por exemplo o método de Monkhorst-Pack (Monkhorst e Pack, 1976). A determinação do número adequado de funções usadas na expansão dos orbitais (controlada através do chamado *energy cutoff*), assim como o refinamento da malha de *k-points* usada nas integrações mencionadas acima, são feitas através de estudos de convergência. Para sua aplicação prática, outras simplificações são utilizadas, a fim de diminuir o custo computacional associado a estes cálculos. Pseudopotenciais (*pseudopotentials*) permitem o tratamento apenas dos elétrons de valência, diminuindo a dimensão do problema.

### 3.3.1 Procedimento de Testes Realizados por DFT

O pacote computacional QUANTUM ESPRESSO (Giannozzi *et al.*, 2009) foi utilizado para a implementação dos cálculos DFT, permitindo o cálculo da estrutura atômica e eletrônica. Antes de abordar o método utilizado para a realização dos cálculos, devemos revisar os parâmetros e definições que devem ser escolhidas com antecedência e serão aplicados para todos os cálculos.

O tipo de pseudopotencial a ser utilizado é uma das primeiras definições a serem tomadas ao se iniciar qualquer estudo utilizando DFT. A escolha do tipo de pseudopotencial deve ser feita levando em conta alguns fatores, especialmente o número de elementos químicos que serão estudados, e a disponibilidade de pseudopotenciais para todos estes, visto que não se deve misturar pseudopotenciais de tipos diferentes. Segundo o estudo de Kresse e Joubert (1999), os diferentes tipos de pseudopotenciais, desde que bem formulados, levam a resultados virtualmente idênticos, com algumas exceções pontuais, como para materiais com alto momento magnético e/ou grandes diferenças de eletronegatividade. Os pseudopotenciais utilizados neste trabalho foram gerados pelo método PAW (*projector augmented wave*), extraídos do banco de dados do QUANTUM ESPRESSO (<https://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials>).

Após a definição do pseudopotencial, devem-se definir os seguintes parâmetros de natureza numérica: o número de *k-points* para a malha de integração e o *energy cutoff*, da expansão dos orbitais. Cálculos são realizados para diferentes valores para estes parâmetros, de forma crescente; é esperado que para valores mais altos, as energias e forças se tornem praticamente constantes. Deve-se assim selecionar para os cálculos o menor valor para estes parâmetros, tal que os resultados sejam independentes dos mesmos, ou seja, o uso de maiores valores levaria a praticamente os mesmos resultados para a energia, forças e tensão previstas para o sistema. A Figura 3.2 mostra exemplos de resultados de um teste de convergência para o *energy cutoff* usado no cálculo da estrutura eletrônica de um nanofilamento de diamante conhecido como *Tube(3,0)*, ilustrado na Figura 2.6. A partir destas, selecionou-se o valor de 45 Ry como o adequado para os demais cálculos, visto que há pouca variação das propriedades de interesse a partir deste.

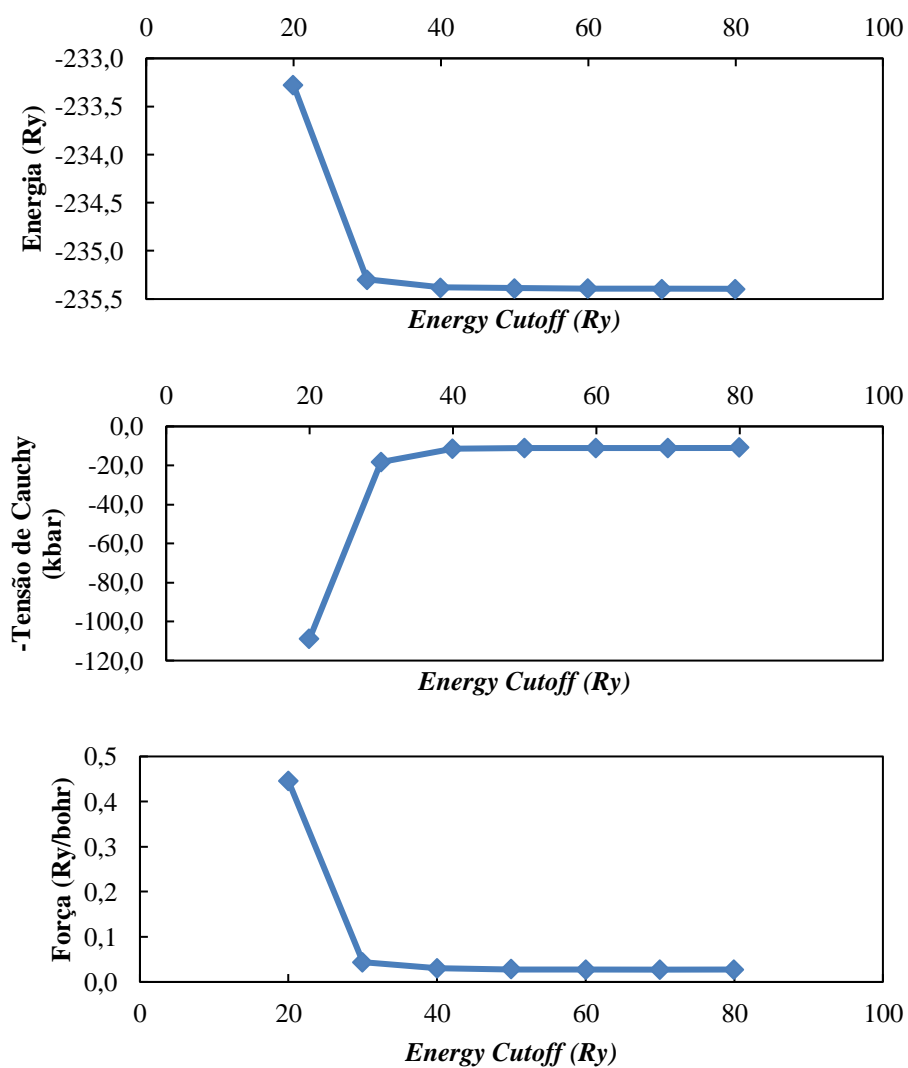


Figura 3.2 – Variação da energia, tensão de Cauchy e somatório das forças de um sistema em função do *energy cutoff* para cálculo da estrutura eletrônica de um nanofilamento de diamante.

Uma vez definidos os parâmetros e o pseudopotencial a ser usado, procede-se com a relaxação estrutural do material a ser estudado, buscando-se a configuração atômica de menor energia, de maneira análoga às simulações MD. A partir desta, diversas informações a respeito da estrutura eletrônica do material podem ser obtidos, como a estrutura de bandas, a densidade de estados eletrônicos (DOS – *Density of States*), permitindo o cálculo do *band gap* dos materiais, assim como visualizar a distribuição espacial de densidade eletrônica.

Para a determinação de propriedades mecânicas sob deformação uniaxial, curvas de tensão-deformação são obtidas a partir de testes quase-estáticos, onde a estrutura, previamente relaxada, é sucessivamente deformada na direção de interesse de forma discreta, gerando supercélulas com diferentes dimensões. Cada uma destas configurações têm, em seguida, suas posições atômicas internas relaxadas, e ao final do cálculo, a tensão de Cauchy é reportada. O cálculo desta tensão considera o material como *bulk* para determinação do volume atômico, ou seja, ocupando totalmente a caixa de simulação, mesmo que haja vácuo como no caso de sistemas de menor dimensionalidade. No caso de materiais com dimensionalidade reduzida, o valor deve ser corrigido de acordo com a definição de volume atômico utilizada, conforme discutido na seção 3.2.2. Para a conversão de tensão 3D para 1D, por exemplo, utiliza-se a relação  $\tau_{1D} = \tau_{3D} \cdot A_{xy}$ , onde  $A_{xy}$  é a área transversal da supercélula em relação à nanoestrutura 1D de interesse.

### **3.4 Comparabilidade entre testes mecânicos realizados por MD e DFT**

Devido à natureza distinta dos testes para determinação de propriedades mecânicas realizados por MD e DFT, é necessário abordar a questão da sua comparabilidade. Os cálculos de DFT são feitos usando um procedimento quase-estático (seção 3.3.1), enquanto que os cálculos de MD podem ser feitos tanto de maneira análoga, assim como de forma dinâmica. Nos estudos apresentados, escolheu-se a segunda opção (seção 3.2.2). Para permitir a comparação entre resultados, escolheu-se em MD realizar testes dinâmicos de deformação em baixa temperatura (0.1 K), de forma a minimizar os efeitos da temperatura finita nas propriedades medidas. A Figura 3.3 mostra uma comparação entre o uso deste teste dinâmico em comparação com o mesmo método utilizado nos cálculos de DFT (teste quase-estático), porém utilizando o potencial interatômico para o cálculo de forças. Visivelmente, as diferenças são muito pequenas, o que valida o método utilizado.

Adicionalmente, é importante ressaltar a diferença do custo computacional entre os dois métodos. Como referência, temos o nanofilamento ilustrado na Figura 2.6, com uma célula unitária de 24 átomos. Em média, o tempo necessário para a realização de um ponto da curva com DFT foi de aproximadamente 24h em uma máquina com especificações comuns, e o tempo necessário para a obtenção de uma curva completa de MD variou de 12 a 24h, dependendo do potencial interatômico utilizado.

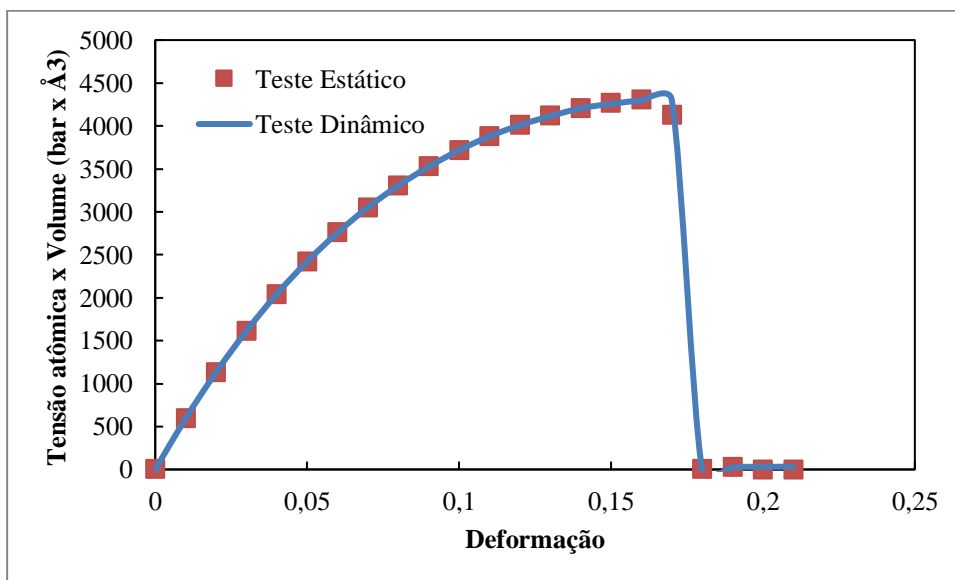


Figura 3.3 – Comparação entre curvas de tensão-deformação obtidas utilizando um teste dinâmico e um teste quase-estático.

## 4 CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE NANOFILAMENTOS DE DIAMANTE

Neste capítulo serão apresentados, através do artigo **“First-principles calculation of the mechanical properties of diamond nanothreads”** publicado na revista *Carbon*, edição 113, páginas 260 – 265 (2017), os primeiros resultados obtidos nesta tese. Neste trabalho são realizados cálculos de primeiros princípios para estimar as propriedades mecânicas de diferentes configurações de nanofilamentos de diamante, incluindo as discutidas no trabalho original (Fitzgibbons *et al.*, 2014) e outras propostas por Xu e colaboradores (2015). Os resultados foram comparados com resultados obtidos a partir de simulações de dinâmica molecular assim como resultados reportados na literatura, com o objetivo de averiguar se os potenciais interatômicos tradicionalmente utilizados para nanoestruturas de carbono são adequados para representar o comportamento mecânico de nanofilamentos de diamante. Foram obtidos resultados para quatro configurações de nanofilamentos de diamante, distintos entre si nas conexões entre anéis de benzeno, resultando em comportamentos mecânicos distintos. A excelente resistência mecânica apresentada por estes materiais é confirmada nestes cálculos. Porém os potenciais tradicionalmente utilizados se mostraram pouco adequados para prever adequadamente o comportamento mecânico de todas as estruturas, com a exceção do potencial AIREBO, que foi efetivo na predição das propriedades da estrutura original (Fitzgibbons *et al.*, 2014), devido a semelhança desta ao diamante. Esta estrutura também apresentou módulo de Poisson negativo. As razões para as discrepâncias são investigadas em detalhes, através da evolução da estrutura atômica e da distribuição de tensões com a aplicação de deformação uniaxial.

O artigo em sua íntegra está disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000862231631034X>



## 5 NANOFILAMENTOS DE DIAMANTE FUNCIONALIZADOS A PARTIR DE DERIVADOS DE BENZENO

Neste capítulo serão apresentados, através do artigo "**Functionalized diamond nanothreads from benzene derivatives.**" publicado na revista *Physical Chemistry Chemical Physics*, edição 19(10), páginas 7132 – 7137 (2017), o segundo conjunto de resultados desta tese. Neste trabalho foi proposta a criação de nanoestruturas análogas aos nanofilamentos de diamante previamente sintetizados, empregando derivados de benzeno contendo grupos funcionais, como anilina, tolueno, fenol, e fluorobenzeno, ou heteroátomos, como piridina, resultando no que denominamos *nanofilamentos funcionalizados de diamante*, que diferem em relação aos originais pela presença de grupos funcionais na sua superfície. Através de cálculos DFT, estudamos a estabilidade de diversas estruturas propostas com diversos arranjos de grupos funcionais, e avaliamos como as propriedades mecânicas e eletrônicas são afetadas pela presença destes grupos funcionais. Foi observado que as propriedades mecânicas e eletrônicas dos materiais são pouco afetadas pela presença de grupos funcionais e heteroátomos. Uma exceção em relação às propriedades eletrônicas é observada pela presença de heteroátomos, onde foi constatada uma diminuição do *band gap*. Uma análise da distribuição de densidade eletrônica mostra uma maior concentração próxima aos grupos funcionais polares, grupos que podem melhorar a interação entre os nanofilamentos e outros materiais. Esta característica, agregada a alta resistência mecânica destes materiais, os faz ótimos candidatos para uso em compósitos.

Após a publicação deste artigo, dois grupos de pesquisa reportaram a síntese experimental de nanofilamentos de carbono produzidos a partir de cristais de piridina (Li, 2018) e de anilina (Nobrega, 2018), comprovando a qualidade das previsões apresentadas neste capítulo e a viabilidade da busca de novas nanoestruturas similares a partir de compostos orgânicos variados.

O artigo em sua íntegra está disponível em:

<http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/cp/c6cp08655a>

## 6 NANOMALHAS E NANOESPONJAS DE CARBONO BASEADAS EM NANOFILAMENTOS DE DIAMANTE

Neste capítulo serão apresentados, através do artigo “**Diamond nanothread-based 2D and 3D materials: Diamond nanomeshes and nanofoams**” publicado na revista *Carbon*, edição 139, páginas 789 – 800 (2018), o último estudo desenvolvido nesta tese. Neste trabalho foi proposta a possibilidade de criação de materiais nanoporosos bi-e-tridimensionais com estrutura atômica semelhante às dos nanofilamentos de diamante. Para tal, foram utilizadas duas estratégias: combinar domínios pré-existentes de nanofilamentos através de ligações covalentes, e utilizar moléculas aromáticas policíclicas empilhadas de diversas formas. Ambas as abordagens resultaram em nanoestruturas que denominamos nanomalhas e nanoesponjas (*nanomeshes* e *nanofoams*) de diamante. Utilizando simulações de MD, determinamos as propriedades mecânicas de diversas nanoestruturas construídas desta forma. Estes materiais apresentaram excelentes propriedades mecânicas, similarmente a outras nanoestruturas de carbono, e apresentaram também outras propriedades interessantes, como baixa densidade, grande área superficial, distribuição de tamanho de poros uniforme e alta flexibilidade em alguns casos. Além disso, é possível controlar diversos destes aspectos através da modificação de certas características estruturais, como o tamanho dos nanofilamentos utilizados na sua criação ou a molécula de hidrocarboneto policíclico utilizada. Estas características permitem uma gama nova de aplicações a estes materiais baseados em carbono, como sistemas de separação e armazenamento de gás, compósitos, sensores e mais.

O artigo em sua íntegra está disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622318306638>

## 7 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Neste capítulo serão apresentadas algumas conclusões com base nos resultados apresentados e discutir alguns possíveis trabalhos a serem explorados no futuro.

### 7.1 Conclusões

Cálculos baseados em primeiros princípios mostraram que os nanofilamentos de diamante apresentam, de fato, propriedades mecânicas excelentes, quase no mesmo patamar de outras nanoestruturas de carbono. Uma comparação com resultados de simulações de dinâmica molecular usando potenciais interatômicos tradicionais mostram que discrepâncias na ordem de até 50% nos valores de propriedades, com a exceção notável da predição feita com o potencial AIREBO da estrutura DNT – A, que se mostrou excelente. Esta comparação reforça o cuidado que é necessário ao se utilizar ferramentas de ciência computacional de materiais, sempre buscando corroborar estes com resultados experimentais ou obtidos através de procedimentos com maior confiabilidade.

Foi demonstrada também a possibilidade de sintetizar nanofilamentos empregando outras moléculas de compostos aromáticos além do benzeno. Os nanofilamentos funcionalizados apresentaram propriedades mecânicas excelentes, ao contrário de outras nanoestruturas de carbono funcionalizadas, como nanotubos de carbono e grafeno que, quando funcionalizadas, apresentam uma redução significativa de suas propriedades mecânicas. A adição de grupos funcionais pouco alterou as propriedades eletrônicas, enquanto que a adição de heteroátomos pode ser utilizada para modificar o *band gap*. Os grupos funcionais também podem melhorar as propriedades de interação e conseqüentemente o desempenho de compósitos com nanofilamentos de diamante.

Também foi proposta a ideia de se obter nanoestruturas bidimensionais e tridimensionais semelhantes ao nanofilamentos de diamante. Estas nanoestruturas mostraram um conjunto de propriedades muito interessante que possibilita um campo de aplicações muito maior que nanoestruturas unidimensionais. As possibilidades se tornam ainda maiores devido ao fato que modificações nos tamanhos dos domínios individuais que compõe as nanoestruturas permite um controle nas propriedades de interesse para aplicações específicas.

O principal legado deste trabalho, entretanto, está na motivação que levou pesquisadores a sintetizarem algumas das nanoestruturas propostas nestes trabalhos. Como mencionado na introdução do Capítulo 5, dois trabalhos experimentais recentes (Nobrega, 2018, Li, 2018) demonstraram a viabilidade de síntese de nanofilamentos a partir de outros precursores orgânicos

(piridina e anilina). Estes estudos reforçam a relevância deste trabalho e a importância de ferramentas computacionais no desenvolvimento de novos materiais, buscando a evolução científica e tecnológica, e servindo como estímulo para futuros trabalhos teóricos.

## **7.2 Trabalhos Futuros**

Os três trabalhos que foram apresentados mostram a evolução de uma ideia, partindo do estudo de uma estrutura conhecida e sintetizada, passando por propostas de modificações a esta estrutura e concluindo no uso desta como base fundamental para algo totalmente novo, que está motivando trabalhos experimentais para virar realidade. Os estudos apresentados nos Capítulos 5 e 6 demonstram a possibilidade de utilizar outras moléculas aromáticas para construir novas nanoestruturas, motivando a realização de novos esforços neste sentido. Sugere-se ainda estudar a performance destes materiais em potenciais aplicações práticas, como nanocompósitos e peneiras moleculares.

Finalmente, o mais importante é que a pesquisa científica continue superando limites e trazendo novas ideias, que possam melhorar o mundo em que vivemos e auxiliar na solução de diversos desafios a serem enfrentados.

## 8 REFERÊNCIAS

- Bai, J.; Zhong, X.; Jiang, S.; Huang, Y.; Duan, X. **Graphene nanomesh**. *Nature nanotechnology*, 5(3), 190-194, 2010.
- Becke, A. D. **A new mixing of Hartree–Fock and local density - functional theories**. *The Journal of chemical physics*, 98(2), 1372-1377, 1993.
- Berendsen, H. J.; Postma, J. V.; van Gunsteren, W. F.; DiNola, A. R. H. J.; Haak, J. R. **Molecular dynamics with coupling to an external bath**. *The Journal of chemical physics*, 81(8), 3684-3690, 1984.
- Bosi, S.; Da Ros, T.; Spalluto, G.; Prato, M. **Fullerene derivatives: an attractive tool for biological applications**. *European journal of medicinal chemistry*, 38(11), 913-923, 2003.
- Brenner, D. W. **Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films**. *Physical Review B*, 42(15), 9458, 1990.
- Cardarelli, François. **Materials Handbook: A Concise Desktop Reference**. Springer Science & Business Media, 2008.
- Chang, C. C.; Hsu, I. K.; Aykol, M.; Hung, W. H.; Chen, C. C.; Cronin, S. B. **A new lower limit for the ultimate breaking strain of carbon nanotubes**. *ACS nano*, 4(9), 5095-5100, 2010.
- Chen, B.; Hoffmann, R.; Ashcroft, N. W.; Badding, J.; Xu, E.; Crespi, V. **Linearly polymerized benzene arrays as intermediates, tracing pathways to carbon nanothreads**. *Journal of the American Chemical Society*, 137.45, 14373-14386, 2015.
- Chenoweth, K.; van Duin, A. C. T.; Goddard, W. A. **ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation**. *The Journal of Physical Chemistry A*. 112.5, 1040-1053, 2008.
- De Volder, M. F. L.; Tawfick, S. H.; Baughman, R. H.; Hart, A. J. **Carbon Nanotubes: Present And Future Applications**. *Science*, 339, 535-539, 2013.
- Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R. **Physics Of Carbon Nanotubes**. *Carbon*, 33.7, 883-891, 1995.
- Enterprises, S. **Scilab: Free and Open Source software for numerical computation**. Scilab Enterprises, Orsay, France, 3, 2012.
- Feynman, R. P. **There's plenty of room at the bottom**. *Engineering and science*, 23.5, 22-36, 1960.
- Fitzgibbons, T. C., et al. **Benzene-derived carbon nanothreads**. *Nature materials*, 14.1, 43, 2015.
- Frenkel, D.; Smit, B. **Understanding Molecular Simulation: From Algorithms To Applications. Vol. 1**. Academic Press, 2001.
- Gelb, L. D.; Gubbins, K. E. **Pore size distributions in porous glasses: a computer simulation study**. *Langmuir*, 15(2), 305-308, 1999.

- Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Dal Corso, A. **QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials**. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39), 395502, 2009.
- Grantab, R.; Shenoy, V. B.; Ruoff, R. S. **Anomalous Strength Characteristics Of Tilt Grain Boundaries In Graphene**. *Science*, 330(6006), Pp.946-948, 2010.
- Hanwell, M. D.; Curtis, D. E.; Lonie, D. C.; Vandermeersch, T.; Zurek, E.; Hutchison, G. R. **Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform**. *Journal of cheminformatics*, 4(1), 17, 2012.
- Hohenberg, P.; Kohn, W. **Inhomogeneous electron gas**. *Physical review*, 136(3B), B864, 1964.
- Iijima, S. **Helical microtubules of graphitic carbon**. *Nature*, 354(6348), 56-58, 1991.
- Jmol: An Open-Source Java Viewer For Chemical Structures In 3d. <http://www.jmol.org/>
- Kim, B. G. and Choi, H. J. **Graphyne: Hexagonal network of carbon with versatile Dirac cones**. *Physical Review B*, 86.11, 115435, 2012.
- Kohn, W.; Sham, L. J. **Self-consistent equations including exchange and correlation effects**. *Physical review*, 140(4A), A1133, 1965.
- Kresse, G.; Joubert, D. **From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method**. *Physical Review B*, 59(3), 1758, 1999.
- Kroto, H. W. *et al.* **C 60: Buckminsterfullerene**. *Nature*, 318, 6042, 162-163, 1985.
- Li, J. **Atomeye: An Efficient Atomistic Configuration Viewer. Modelling And Simulation In Materials Science And Engineering**, 11(2), 173, 2003.
- Li, X.; Wang, T.; Duan, P.; Baldini, M.; Huang, H. T.; Chen, B; Hoffmann, R. **Carbon Nitride Nanothread Crystals Derived from Pyridine**. *Journal of the American Chemical Society*, 140(15), 4969-4972, 2018.
- Lv, R.; Cruz-Silva, E.; Terrones, M. **Building Complex Hybrid Carbon Architectures By Covalent Interconnections: Graphene–Nanotube Hybrids And More**. *ACS Nano*, 8(5), 4061-4069, 2014.
- Ma, P. C.; Siddiqui, N. A.; Marom, G.; Kim, J. K. **Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review**. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(10), 1345-1367, 2010.
- Machado, A. S.; Maroudas, D.; Muniz A. R. **Tunable Mechanical Properties Of Diamond Superlattices Generated By Interlayer Bonding In Twisted Bilayer Graphene**. *Applied Physics Letters*; 103:013113, 2013.
- Martin, R. M. **Electronic Structure: Basic Theory And Practical Methods**. Cambridge University Press, 2004.
- Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. **Special points for Brillouin-zone integrations**. *Physical review B*, 13(12), 5188, 1976.

- Mueller, J. E.; van Duin, A. C. T.; Goddard III, W. A. **Development and validation of ReaxFF reactive force field for hydrocarbon chemistry catalyzed by nickel.** The Journal of Physical Chemistry C. 114.11, 4939-4949, 2010.
- Nair, A. K.; Cranford, S. W.; Buehler, M. J. **The minimal nanowire: Mechanical properties of carbine.** EPL (Europhysics Letters), 95.1, 16002, 2011.
- Nobrega, M. M.; Teixeira-Neto, E.; Cairns, A. B.; Temperini, M. L.; Bini, R. **One-dimensional diamondoid polyaniline-like nanothreads from compressed crystal aniline.** Chemical Science, 2018.
- Novoselov, K. S.; Fal, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. **A Roadmap For Graphene.** Nature, 490, 192-200, 2012.
- Ozturk, Z.; Baykasoglu, C.; and Kirca, M. **Sandwiched graphene-fullerene composite: a novel 3-D nanostructured material for hydrogen storage.** International journal of hydrogen energy, 41.15, 6403-6411, 2016.
- Pei Q. X.; Zhang Y. W.; Shenoy V. B. **A Molecular Dynamics Study Of The Mechanical Properties Of Hydrogen Functionalized Graphene.** Carbon 48(3):898–904, 2010.
- Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. **Generalized gradient approximation made simple.** Physical review letters, 77(18), 3865, 1996.
- Perdew, J. P.; Wang, Y. **Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy.** Physical Review B, 45(23), 13244, 1992.
- Plimpton, S. **Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics.** Journal of computational physics, 117(1), 1-19, 1995.
- Rapaport, D. C. **The Art Of Molecular Dynamics Simulation.** Cambridge University Press, 2004.
- Roman, R. E.; Kwan, K.; Cranford, S. W. **Mechanical properties and defect sensitivity of diamond nanothreads.** Nano letters, 15.3, 1585-1590, 2015.
- Senftle, T. P.; Hong, S.; Islam, M. M.; Kylasa, S. B.; Zheng, Y.; Shin, Y. K.; Verstraelen, T. **The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions.** npj Computational Materials, 2, 15011, 2016.
- Sengupta, A., and Sarkar, C. K. **Introduction to Nano: Basics to Nanoscience and Nanotechnology.** Springer, 2015.
- Sharon, M.; Sharon, M. **Carbon Nano Forms And Applications.** Mcgraw-Hill Professional, 2010.
- Sholl, D.; Steckel, J. A. **Density functional theory: a practical introduction.** John Wiley & Sons, 2011.
- Singh, S. K.; Srinivasan, S. G.; Neek-Amal, M.; Costamagna, S.; Van Duin, A. C.; Peeters, F. M. **Thermal properties of fluorinated graphene.** Physical Review B, 87(10), 104114, 2013.
- Silveira, J. F. R. V.; Muniz, A. R. **First-principles calculation of the mechanical properties of diamond nanothreads.** Carbon, 113, 260-265, 2017.

- Silveira, J. F. R. V.; Muniz, A. R. **Functionalized diamond nanothreads from benzene derivatives**. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19.10, 7132-7137, 2017.
- Silveira, J. F. R. V.; Muniz, A. R. **Diamond nanothread-based 2D and 3D materials: Diamond nanomeshes and nanofoams**. *Carbon*, 139, 789-800, 2018.
- Smith, R.; Jolley, K.; Latham, C.; Heggie, M.; van Duin, A.; van Duin, D.; Wu, H. **A ReaxFF carbon potential for radiation damage studies**. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 393, 49-53, 2017.
- Stojkovic, D.; Zhang, P.; Crespi, V. H. **Smallest nanotube: breaking the symmetry of sp<sup>3</sup> bonds in tubular geometries**. *Physical review letters*, 87(12), 125502, 2001.
- Stuart, S. J.; Tutein, A. B.; Harrison, J. A. **A Reactive Potential For Hydrocarbons With Intermolecular Interactions**. *The Journal Of Chemical Physics*, N°112, 6472-6486. 2000
- Stukowski, A. **Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool**. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18(1), 015012, 2009.
- Thompson, A. P.; Plimpton, S. J.; Mattson, W. **General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions**. *The Journal of chemical physics*, 131.15, 154107, 2009.
- Tour, J. M.; Yan, Z.; Peng, Z.; Casillas, G.; Lin, J.; Xiang, C.; Zhou, H. **Rebar Graphene**. *Acs Nano*, 8(5), 5061-5068, 2014.
- Van Duin, A. C.; Dasgupta, S.; Lorant, F.; Goddard, W. A. **ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons**. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(41), 9396-9409, 2001.
- Wang, H., Maiyalagan, T.; Wang, X. **Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications**. *Acs Catalysis*, 2(5), 781-794, 2012.
- Wen, X. D.; Hoffmann, R.; Ashcroft, N. W. **Benzene under high pressure: a story of molecular crystals transforming to saturated networks, with a possible intermediate metallic phase**. *Journal of the American Chemical Society*, 133(23), 9023-9035, 2011.
- WenXing, B.; Changchun, Z.; Wanzhao, C. **Simulation Of Young's Modulus Of Single-Walled Carbon Nanotubes By Molecular Dynamics**. *Physica B*;352:156–163, 2004.
- West, K. **Carbon Chemistry**. 1 Edição, Chelsea House, New York, 2008.
- Xu, E. S.; Lammert, P. E.; Crespi, V. H.. **Systematic enumeration of sp<sup>3</sup> nanothreads**. *Nano letters*, 15.8, 5124-5130, 2015.
- Zhan, H.; Zhang, G.; Tan, V. B.; Cheng, Y.; Bell, J. M.; Zhang, Y. W.; Gu, Y. **From brittle to ductile: a structure dependent ductility of diamond nanothread**. *Nanoscale*, 8.21, 11177-11184, 2016.
- Zhan, H.; Zhang, G.; Tan, V. B.; Cheng, Y.; Bell, J. M.; Zhang, Y. W.; Gu, Y. **Diamond nanothread as a new reinforcement for nanocomposites**. *Advanced Functional Materials*, 26.29, 5279-5283, 2016.



Zhan, H.; Zhang, G.; Zhang, Y.; Tan, V. B. C.; Bell, J. M.; Gu, Y. **Thermal conductivity of a new carbon nanotube analog: The diamond nanothread.** Carbon, 98, 232-237, 2016.

Zhao, H.; Min, K.; Aluru, N. R. **Size And Chirality Dependent Elastic Properties Of Graphene Nanoribbons Under Uniaxial Tension.** Nano Letters. 9:3012–5, 2009.