

ESTUDO DA DEFORMAÇÃO ESPONTÂNEA EM NANOTUBOS DE BCN E SUAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

Alexsandro Kirch

Monografia apresentada ao curso de Física Bacharelado do Departamento de Física, área de concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) como requisito parcial para a obtenção do grau de **Bacharel em Física**

Orientador: Prof. Paulo Cesar Piquini

Santa Maria, RS, Brasil

2011

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Curso de Física - Bacharelado**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a monografia de graduação

**ESTUDO DA DEFORMAÇÃO ESPONTÂNEA EM NANOTUBOS DE BCN
E SUAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS**

elaborado por
Alexsandro Kirch

como requisito parcial para obtenção do título
Bacharel em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:

Paulo Cesar Piquini, Dr.
presidente/orientador (UFSM)

Eleonir João Calegari, Dr. (UFSM)

Leandro Barros da Silva, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 09 de Dezembro de 2011

RESUMO

Monografia
Departamento de Física
Universidade Federal de Santa Maria

ESTUDO DA DEFORMAÇÃO ESPONTÂNEA EM NANOTUBOS DE BCN E SUAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

AUTOR: ALEXSANDRO KIRCH

ORIENTADOR: PAULO CESAR PIQUINI

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 09 de Dezembro de 2011.

As incríveis propriedades dos nanotubos de Carbono (como a boa flexibilidade e ao mesmo tempo grande resistência mecânica) e suas aplicações tecnológicas motivam as pesquisas nessa área. Após o sucesso da síntese dos nanotubos de Carbono, buscou-se encontrar novos elementos químicos capazes de formar nanotubos, como foi o caso do Nitreto de Boro (BN). Nanotubos mistos de C e BN foram previstos teoricamente e depois sintetizados. O objeto deste trabalho é o estudo de nanotubos mistos de BN e C, conhecidas na literatura por $B_xC_yN_z$. Para tal, fez-se, inicialmente uma revisão bibliográfica a fim de compreender as teorias mais importantes existentes para a solução do problema de muitos corpos em química quântica e em estado sólido como a Teoria do Funcional da Densidade e de aproximações necessárias à resolução das equações de Kohn-Sham.

A determinação das propriedades de sistemas moleculares e/ou cristalinos é tarefa bastante complexa e é realizada através do emprego de códigos computacionais. No presente trabalho, utilizou-se o código SIESTA para a obtenção das estruturas relaxadas dos nanotubos bem como para a obtenção das propriedades eletrônicas.

Os nanotubos analisados neste trabalho são formados pela junção de faixas de C e BN dispostas de forma intercalada, sendo que a seção de corte reta desses assume a forma de uma elipse. Fez-se, então, o estudo da excentricidade assumida pelos nanotubos em função da largura das faixas que o compõe. Também se fez um estudo das propriedades eletrônicas destes nanotubos, uma vez que se esperam propriedades eletrônicas intermediárias a dos nanotubos de C e BN. O presente trabalho buscou analisar como o *gap* varia com o aumento da largura das faixas de BN. Além do mais, calculou-se a energia de formação desses nanotubos com base nas energias de formação das fases hexagonal de C e BN. Tanto a energia de formação quanto a estruturas de bandas foram determinadas a fim de se encontrar uma relação dessas com a excentricidade dos nanotubos.

Foram analisados nesta pesquisa nanotubos do tipo *zig-zag* ((6,0), (8,0), (10,0), (12,0) e (14,0)) e *armchair* ((6,6), (8,8), (10,10), (12,12) e (14,14)) com diferentes larguras das faixas de BN, totalizando 70 nanotubos.

Os nanotubos analisados apresentam uma variação da excentricidade com a largura das faixas de BN e C bastante variada, não sendo possível descrevê-los com uma única equação matemática. Observou-se que nanotubos *zig-zag* são bastante distintos dos *armchair* quanto à relação excentricidade largura das faixas de BN e C.

Os resultados mostraram que esses nanotubos assumem propriedades eletrônicas intermediárias aos nanotubos de BN e C. Observa-se um aumento no valor do *gap* com o aumento da largura das faixas de BN, porém para os nanotubos tipo *zig-zag*, observa-se uma descontinuidade dessa tendência para algumas larguras de faixa.

Palavras-chave: Nanotubos de $B_xC_yN_z$. Propriedades Eletrônicas e Estruturais. Teoria do Funcional da Densidade.

ABSTRACT

STUDY OF SPONTANEOUS DEFORMATION ON BCN NANOTUBES AND THEIR ELECTRONIC PROPERTIES

Author: Aleksandro Kirch

Adviser: Dr. Paulo Cesar Piquini

Defense Place and Date: Santa Maria, December 09, 2011.

The amazing properties of carbon nanotubes (such as good flexibility while high mechanical strength) technologies and their applications motivate research in this area. Following the successful synthesis of carbon nanotubes, we sought to find new chemical elements capable of forming nanotubes, as was the case of boron nitride (BN). Nanotubes of mixed C and BN were predicted theoretically and then synthesized. The object of this work is the study of nanotubes mixed BN and C, known in the literature by $B_xC_yN_z$. For this, it was initially taken a literature review in order to understand the most important existing theories to solve the problem of many bodies in quantum chemistry and solid state as the Density Functional Theory and approaches necessary for solving equations Kohn-Sham.

The determination of molecular systems and / or crystal is very complex task and is accomplished through the use of computer codes. In this study, we used the SIESTA code to obtain the relaxed structures of the nanotubes as well as to obtain the electronic properties.

The nanotubes in this paper are formed by the junction of bands C and BN arranged interchangeably, and the straight cutting section of these takes the form of an ellipse. There was, then, the study undertaken by the eccentricity of nanotubes according to the width of the strips that compose it. It also made a study of electronic properties of nanotubes, since they expect the electronic properties of the intermediate C and BN nanotubes. The present study was to examine how the gap varies with increasing width of the strips of BN. In addition, we calculated the formation energy of nanotubes based on the formation energies of the hexagonal phase of C and BN. Both the formation energy as the band structures were determined in order to find such a relationship with the eccentricity of the nanotubes.

Nanotubes were analyzed in this research zig-zag type ((6.0) (8.0) (10.0) (12.0) and (14.0)) and armchair ((6.6), (8.8), (10.10) (12.12) and (14.14)) with different widths of the BN tracks, totaling 70 nanotubes.

The nanotubes studied present a variation of the eccentricity with the width of the bands of BN and C quite varied, it is not possible to describe them with a single mathematical equation. It was observed that zig-zag nanotubes are quite distinct from armchair eccentricity on the relationship width of the strips of BN and C.

The results showed that these nanotubes assume the intermediate electronic properties of BN nanotubes and C. It is observed an increase in the value of the gap with increasing width of the strips of BN, but for the type zig-zag nanotubes, there is a discontinuity in this trend for some bandwidths.

Keywords: Nanotubes $B_xC_yN_z$. Electronic and Structural Properties. Density Functional Theory.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Lirio Kirch e Iria Ludvig Kirch e aos meus irmãos Adalberto, Cidinei e Marli pelo apoio recebido;

Ao meu orientador Paulo Cesar Piquini;

A Suzana Kurzmann pelo companherismo;

Aos colegas do LEEMAT;

Aos colegas de curso.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	5
1. NANOTUBOS DE $B_xC_yN_z$.....	8
2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA.....	15
3. METODOLOGIA.....	17
3.1. Fundamentos do Problema	17
3.2. Aproximação de Bohr-Oppenheimer	19
3.3. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	21
3.4. Equações de Kohn-Sham (ks)	22
3.5. Aproximações Para a Energia de Troca e Correlação LDA e GGA	32
3.6. Teoria do Pseudopotencial.....	34
3.7. Código computacional SIESTA	35
4. RESULTADOS.....	36
4.1. Procedimento dos Cálculos	36
4.2. Propriedades Estruturais: a Excentricidade	38
4.2.1. Resultados Obtidos para os Nanotubos tipo <i>zig-zag</i>	38
4.2.2. Resultados Obtidos para os Nanotubos tipo <i>armchair</i>	40
4.3. Propriedades Estruturais: Energia de Formação	43
4.3.1. Resultados para os Nanotubos tipo <i>zig-zag</i>	43
4.3.2. Resultados para os Nanotubos tipo <i>armchair</i>	45
4.4. Propriedades Eletrônicas	46
4.4.1. Propriedades Eletrônicas: Nanotubos tipo <i>zig-zag</i>	48
4.4.2. Propriedades Eletrônicas: Nanotubos tipo <i>armchair</i>	50
4.5. Possíveis Justificativas para a Variação da Excentricidade com a Largura das Faixas de b_n e c	52
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	55
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57

INTRODUÇÃO

Nanotubos são estruturas cilíndricas com diâmetros da ordem de poucos nanômetros (10^{-9} m) e comprimento que pode chegar à ordem de micrometros (10^{-6} m). Após o artigo de Iijima (IJIMA, 1991) em 1991 que apresenta o sucesso da obtenção de nanotubos de Carbono, iniciou-se um grande número de pesquisas destes sistemas nanoestruturados.

As incríveis características dos nanotubos de Carbono (como a boa flexibilidade e ao mesmo tempo grande resistência mecânica) fizeram com que inúmeras pesquisas fossem realizadas sobre suas propriedades básicas e aplicações a diferentes situações. Compostos isoeletrônicos como os nanotubos de Carbono podem também ser obtidos utilizando-se Boro (B) e Nitrogênio (N), formando nanotubos de BN (Nitreto de Boro). Nanotubos de BN foram previstos teoricamente e posteriormente sintetizados dando início às intensas pesquisas nestas nanoestruturas (RUBIO; CORKILL; COHEN, 1994). Recentemente, estudos realizados (MACHADO; KAR; PIQUINI, 2011) mostraram que nanotubos formados por tiras de BN e C dispostas alternada e paralelamente ao eixo do tubo, sofrem deformações em suas estruturas cilíndricas ideais e sugerem que estes tubos mistos assumem configurações cuja seção reta lembra uma elipse. Esta hipótese foi testada e comprovada para os tubos de BC_2N (8,0) no referido trabalho.

1. NANOTUBOS DE $B_xC_yN_z$

Após o sucesso da síntese de nanotubos de Carbono em 1991, por Sumio Iijima (IIJIMA, 1991), surgiu a perspectiva de se obter nanotubos formados por elementos químicos diferentes como os nanotubos de Nitreto de Boro (BN) e também nanotubos mistos de Carbono e BN. Tanto nanotubos de Carbono quanto nanotubos de BN já foram sintetizados e suas propriedades já são bem conhecidas. O BN é um composto onde Boro e Nitrogênio unem-se por ligações covalentes, assim como em compostos de Carbono. Compostos de BN apresentam interessantes propriedades, como a dureza de sua forma cristalina blenda de zinco, sendo essa muito próxima a do diamante. Nanotubos de camada única compostos por átomos de Carbono, Boro e Nitrogênio, também podem ser obtidos experimentalmente (ENOUZ *et al.*, 2007). Isso pode ser compreendido, a partir do fato de haver uma grande similaridade entre as estruturas geométricas e as ligações químicas de compostos de Carbono e de compostos formados a partir de Boro e Nitrogênio, ambos possuindo fases cristalinas hexagonais, blenda de zinco, além de poderem formar estruturas tubulares e redes hexagonais, como o grafeno.

Os átomos de Boro e Nitrogênio podem ser ligados a átomos de Carbono e formar estruturas como nanotubos a partir de uma rede hexagonal, sendo esses conhecidos na literatura como nanotubos do tipo $B_xC_yN_z$ ¹. Dentre as diversas composições possíveis para $B_xC_yN_z$, isto é, dentre as estequiometrias definidas pelos valores de x , y , e z , a mais estável e, por isso, a de maior interesse, é a do BC_2N (ROSSATO, 2009).

Dos vários métodos de obtenção de nanotubos tipo $B_xC_yN_z$, será descrita aqui, sucintamente, a que levou com sucesso a obtenção de nanotubos de camada única, que é objeto de estudo desse trabalho. Os nanotubos tipo $B_xC_yN_z$ de camada única foram obtidos pela técnica de vaporização a LASER (sigla de Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation- Amplificação de luz por emissão de radiação estimulada). O processo de síntese (ENOUZ *et al.*, 2007) consiste na vaporização de um alvo, formado por uma mistura de Carbono e Boro, usando-se para isso um LASER.

¹ Os índices x , y e z se referem à estequiometria.

Esse processo é feito em uma atmosfera formada pelo gás Nitrogênio (N_2) juntamente com catalisadores que aceleram o processo. Nesse processo, há a formação de nanotubos mistos de Carbono e Nitreto de Boro de camada única.

A estrutura de um nanotubo de uma única camada pode ser representada considerando a formada a partir do enrolamento de uma rede hexagonal de BC_2N no sentido de formar cilindros. Dependendo da direção de enrolamento, em relação à rede hexagonal, diferentes estruturas podem ser formadas. A direção na qual a rede hexagonal é enrolada determina a quiralidade do nanotubo. Essa característica, bem como o diâmetro do nanotubo, é especificada pelo vetor quiral \vec{C}_h .

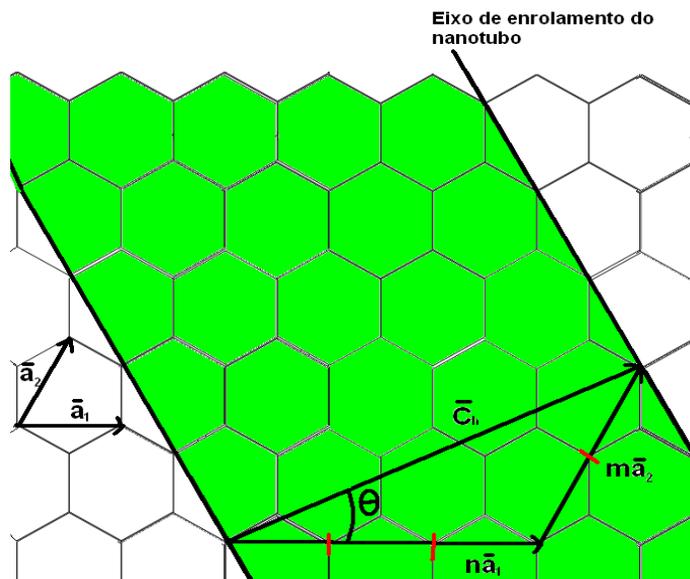


Figura 1 - ângulo e vetor quiral em uma rede hexagonal. O vetor quiral determina a direção de enrolamento em relação à rede hexagonal, sendo que seu módulo determina o perímetro do nanotubo.

Tendo por base os vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 conforme especificados na Figura acima, o vetor quiral é definido como:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \quad (1.1)$$

onde n e m são as respectivas projeções do vetor quiral (na Figura acima $n=3$ e $m=2$) nos vetores da base.

O módulo do vetor quiral é o perímetro do nanotubo sendo possível então determinar seu diâmetro pela equação:

$$d_t = \frac{|\bar{C}_h|}{\pi}. \quad (1.2)$$

A nomenclatura dos nanotubos é feita em função dos números inteiros n e m . Nanotubos $(8,0)$, por exemplo, significa que os valores de n e m são 8 e 0, respectivamente.

Por meio de relações trigonométricas com base na Figura 1, obtém-se também o ângulo quiral, sendo ele dado por:

$$\theta = \arctan\left(\frac{-\sqrt{3}}{2n+m}m\right) \quad 0 \leq \theta \leq 30^\circ. \quad (1.3)$$

O ângulo quiral pode variar de 0° até 30° sendo comum a classificação quanto a esse ângulo pela qual a rede de BC_2N é enrolada. Se a estrutura é formada a partir do vetor quiral com $n=m \neq 0$, formando, portanto, ângulo quiral de 30° com a rede hexagonal (Figura 2a) o nanotubo é do tipo *armchair*. Se a estrutura é formada a partir do vetor quiral com $n \neq 0$ e $m=0$ o ângulo quiral é de 0° , esse nanotubo é do tipo *zig-zag* (Figura 2b) Se $n \neq m \neq 0$, havendo um ângulo quiral entre 0° e 30° , o nanotubo é do tipo *quiral* conforme a Figura 2c.

Quanto às propriedades eletrônicas, é sabido que os nanotubos de Carbono variam essas com sua quiralidade e com seu diâmetro, conforme é apresentado na tese de ROSSATO (2009). Uma mesma rede hexagonal enrolada com quiralidade diferente resulta em um nanotubo condutor ou semicondutor. Assim, nanotubos de Carbono tipo *armchair* são, todos eles, metálicos, assim como *zig-zag* com $|n-m|=3k$ (k é um número inteiro). Porém, os nanotubos tipo *zig-zag*, para os quais $|n-m|=3k \pm 1$, são

semicondutores, assim como também são os *quirais*. Ao mesmo tempo, é sabido que nanotubos de BN apresentam grande valor de *gap* de energia (que são quase constantes, em torno de 5,8 eV na fase hexagonal conforme apresentado na dissertação de RUPP (2011)), independentemente de seus diâmetros e quiralidades (desde que o diâmetro não seja menor que 5 Å), sendo portanto, isolantes.

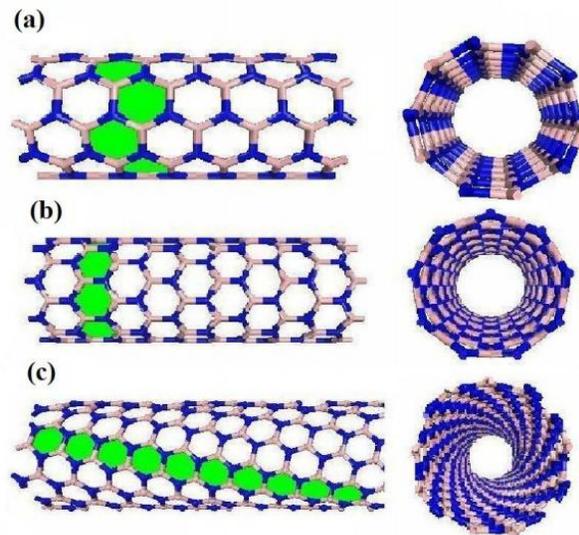


Figura 2 – Nesta Figura vê-se a aparência dos nanotubos tipo: a) *armchair*; b) *zig-zag* e c) *quiral*.

Fonte: FERREIRA, 2003.

Nanotubos formados por combinações de C e BN em proporções diversas podem, porém, levar a valores de *gap* intermediários, de tal forma que, escolhendo-se uma composição e arranjo adequados dos átomos de BN e C no nanotubo, pode-se obter propriedades predeterminadas, em particular o valor de *gap* de energia. Esta engenharia de *gap* é extremamente interessante, pois muitas aplicações destes nanotubos dependem diretamente deste valor de *gap* de energia.

Dentre os nanotubos tipo $B_xC_yN_z$, os que apresentam maior estabilidade são os nanotubos BC_2N sendo que as propriedades eletrônicas desses depende do arranjo dos átomos que o constituem. Para analisar as propriedades eletrônicas dos nanotubos mistos tipo BC_2N é preciso, entretanto analisar as ligações entre Nitrogênio Carbono e

Boro, pois os arranjos entre esses elementos na rede hexagonal determina se um nanotubo tipo BC_2N possui propriedades metálicas ou semicondutoras. (WENTZCOVITCH; COHEN, 1989). Podem existir três arranjos para os átomos de Nitrogênio Carbono e Boro para formar uma rede hexagonal conforme trabalho de WENTZCOVITCH; COHEN (1989) sendo apresentada na Figura 3.

Na estrutura do tipo I cada átomo de Carbono está ligado a outro átomo de Carbono, a um átomo de Boro e a um átomo de Nitrogênio, enquanto que cada átomo de Boro (Nitrogênio) está ligado a dois átomos de Carbono e a um átomo de Nitrogênio.

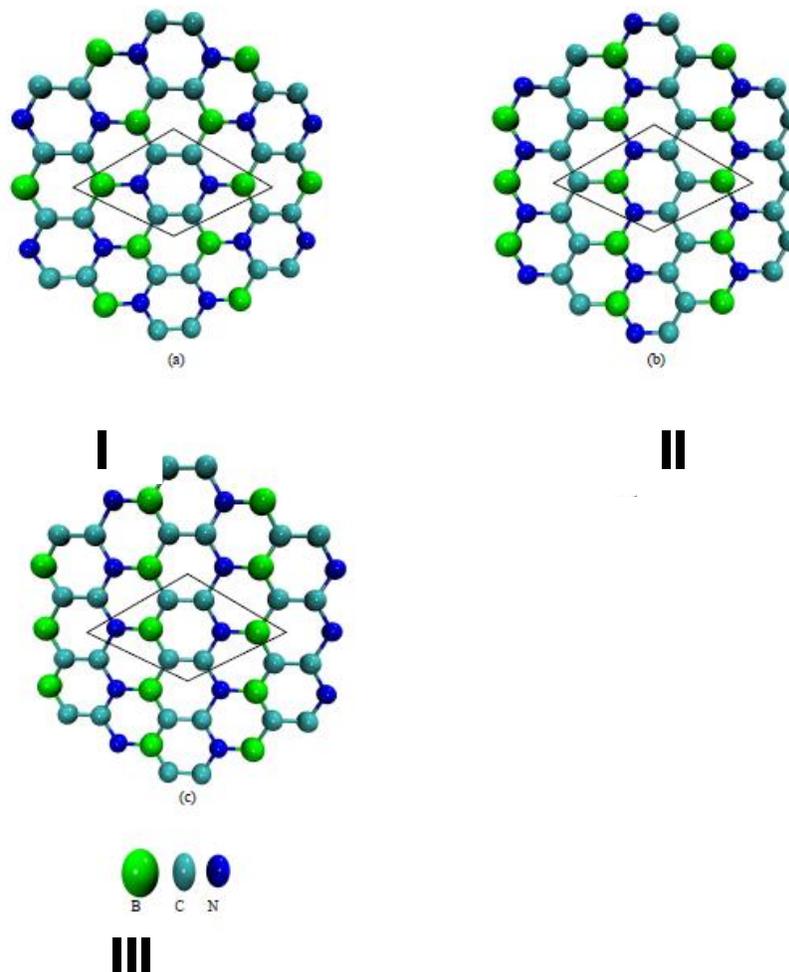


Figura 3 - Três possíveis arranjos de átomos de Carbono, Nitrogênio e Boro para formar a rede hexagonal BC_2N . FONTE: BARBOSA, 2010.

Na estrutura do tipo II cada átomo de Carbono está ligado a outros dois átomos de Carbono e a um átomo de Boro ou a um átomo de Nitrogênio, enquanto que cada átomo de Boro (Nitrogênio) está ligado a dois átomos de Nitrogênio (Boro) e a um átomo de Carbono.

Na estrutura do tipo III cada átomo de Carbono está ligado a outro átomo de Carbono e a dois átomos de Boro ou a dois átomos de Nitrogênio, enquanto que cada átomo de Boro (Nitrogênio) está ligado a dois átomos de Carbono e a um átomo de Nitrogênio (Boro).

Conforme encontrado em RUPP (2011) o arranjo do tipo I possui características metálicas e os arranjos tipo II e III são sempre semicondutores com *gaps* de energia de 1,60 eV e 0,50 eV, respectivamente.

Nanotubos de Carbono e nanotubos de BN apresentam seção reta de corte circular, mas misturas específicas desses elementos, formando nanotubos do tipo $B_xC_yN_z$, podem levar à formação de estruturas tubulares que possuem seção de corte diferente da circular. Foi recentemente verificado (MACHADO; KAR; PIQUINI, 2011) que os nanotubos BC_2N possuem seção reta de corte que lembra uma elipse, estando o semi-eixo menor b entre as seções opostas de C e semi-eixo maior a entre as seções opostas de BN, como mostra a Figura 4.

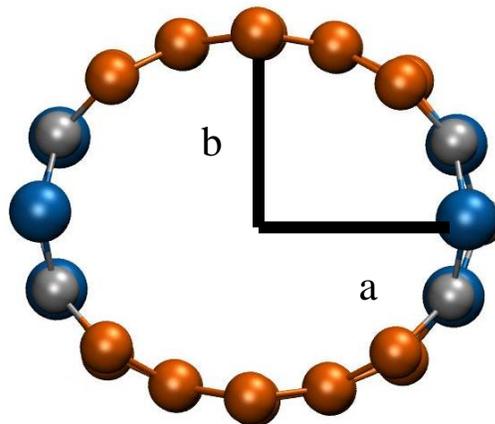


Figura 4 - Vista da seção reta de corte de um nanotubo BC_2N onde observa-se a forma elipsoidal assumida por esse, quando faixas de Carbono (laranja) são intercaladas com faixas de BN (azul representa os átomos de Boro e a cor prata, os átomos de Nitrogênio). As letras a e b representam os semieixos maior e menor respectivamente.

Isso foi explicado (MACHADO; KAR; PIQUINI, 2011) considerando-se as diferenças nas energias necessárias para se enrolar uma rede hexagonal de C e BN na forma de nanotubos. Os nanotubos reduzirão a energia total mudando-se a seção transversal de circular para elipsoidal. Nesse processo há uma menor curvatura em C do que em BN, pois a energia necessária para curvar a rede hexagonal e formar nanotubos de C é maior do que aquela para nanotubos de BN.

A excentricidade ε de uma elipse é uma grandeza que assume valores entre 0 e 1 e pode ser interpretada como um desvio em relação a uma circunferência. Para a determinação da excentricidade, considera-se a o semi-eixo maior e b o semi-eixo menor de uma elipse. A excentricidade é dada por:

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{a} \quad 0 \leq \varepsilon \leq 1 \quad (1.4)$$

Para o caso de o semi-eixo menor ser igual ao maior, tem-se uma circunferência e, portanto a excentricidade é 0.

2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

As interessantes características dos nanotubos de Carbono e dos nanotubos de BN para fins tecnológicos como apresentado na introdução, motivam a busca de novas estruturas. Após o sucesso de obtenção dos nanotubos de Carbono e posteriormente de BN, nanotubos tipo $B_xC_yN_z$ vem sendo objeto de pesquisa, sendo constatado que esses apresentam propriedades eletrônicas intermediárias aos nanotubos de Carbono e BN. Desses, os nanotubos que se apresentam mais estáveis e de maior interesse são os BC_2N , como se viu anteriormente.

Neste trabalho pretende-se avançar este estudo para nanotubos com estequiometria distinta da BC_2N , de modo a ter faixas de Carbono e de BN de diferentes larguras. Com estas novas composições, pretende-se estabelecer, após a análise da variação da excentricidade desses com a largura das faixas, uma relação entre a energia de enrolamento dos $B_xC_yN_z$ e as excentricidades dos nanotubos formados pela combinação de faixas longitudinais de C e BN.

A determinação desta relação, em combinação com a variação na estrutura eletrônica em função da excentricidade, permitirá escolher as composições de nanotubos que deem uma estrutura eletrônica, bem como uma estrutura geométrica, específica.

Como explanado brevemente acima, pretende-se investigar a relação composição/excentricidade em nanotubos $B_xC_yN_z$, com o objetivo de estabelecer uma relação entre a composição e estrutura do nanotubo e suas propriedades eletrônicas. Pretende-se analisar a relação entre as energias de enrolamento dos nanotubos de C e de BN e as curvaturas das seções de C e de BN dos nanotubos através da determinação da sua excentricidade. Para isso, serão estudados nanotubos de $B_xC_yN_z$, em que a quantidade de BN será mantida fixa e a proporção de C será aumentada, formando um nanotubo composto de quatro seções distintas: duas de C e duas de BN, dispostas alternadamente e paralelamente ao eixo do nanotubo. Também será investigado como a excentricidade varia, em um mesmo nanotubo, quando se varia a largura das faixas de BN, em um mesmo nanotubo.

Além desta análise estrutural, as consequências para a estrutura eletrônica do sistema serão também investigadas. Por meio da análise do gráfico de bandas, quer-se conhecer as propriedades eletrônicas desses nanotubos e como essas variam com a largura das faixas de BN e com o diâmetro do nanotubo.

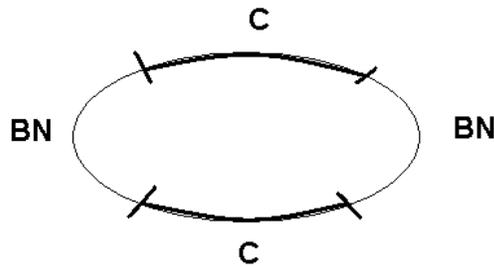


Figura 5 – Na primeira análise, em um mesmo nanotubo será variada a largura das faixas de BN. Em outra análise as larguras das faixas de Carbono serão variadas mantendo-se constante o número de BN, para determinar a relação com a excentricidade dos mesmos com a combinação de $B_xC_yN_z$. Pretende-se fazer um estudo das propriedades eletrônicas e estruturais dos nanotubos em questão e ver como essas variam com a largura das faixas.

O mesmo será feito com a energia de formação. Quer-se determinar como a energia de formação varia com a variação da largura das faixas de BN e C. Por meio da obtenção da energia de formação dos nanotubos e do gráfico de bandas busca-se identificar uma possível relação desses com a excentricidade.

3. METODOLOGIA

Para as finalidades que se propõe nesse projeto, as metodologias a serem empregadas devem ser adequadas a uma descrição atomística de natureza quântica. Na atualidade, o método mais empregado no estudo de sistemas quânticos de alguma complexidade é a Teoria do Funcional da Densidade, sendo esse empregado no presente trabalho. Para tanto, apresenta-se inicialmente o problema da descrição de um sistema físico de muitos corpos acoplados e posteriormente as aproximações necessárias para a realização dos cálculos.

3.1. Fundamentos do Problema

A descrição de um sistema clássico de dois corpos acoplados é conhecida na mecânica clássica. Quando o sistema é formado por mais de dois corpos acoplados a descrição do sistema só poderá ser feita de forma aproximada. O problema se torna mais difícil quando os corpos em questão possuem dimensões em que fenômenos quânticos precisam ser considerados. Para descrever tais sistemas, algumas teorias foram desenvolvidas, dentre elas a Teoria do Funcional da Densidade (DFT na sigla em inglês), que será utilizada neste trabalho, a qual é aplicada a um sistema eletrônico sujeito a potenciais externos.

Um sistema quântico é caracterizado pela função de onda $\Phi(\vec{r}, \vec{R})$, sendo essa a solução da equação Schrödinger independente do tempo:

$$H(\vec{r}, \vec{R})\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Phi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (3.1.1)$$

onde $H(\vec{r}, \vec{R})$ é operador hamiltoniano do sistema, onde r é a posição dos elétrons e R a posição dos núcleos. É necessário encontrar a função de onda que satisfaz a equação acima e para isso precisa-se conhecer o hamiltoniano do sistema de interesse.

O sistema de interesse é formado por um conjunto de átomos interagentes. O hamiltoniano completo desse sistema é dado por:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A \sum_{B < A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.1.2)$$

Para escrever o hamiltoniano acima foram utilizadas unidades atômicas onde a carga do elétron (e) ao quadrado, a constante de Planck (h) e a massa do elétron (m) (não relativística), são iguais à unidade, ou seja, $e^2 = h = m = 1$. A massa M_A se refere a massa do núcleo A e Z_A a carga do núcleo A .

Analisando o hamiltoniano acima, é possível identificar as seguintes partes:

$T_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2$	Energia cinética dos elétrons
$T_n = \frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A}$	Energia cinética dos núcleos
$V_{e-n} = \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}$	Energia potencial do sistema elétron núcleo
$V_{e-e} = \sum_i \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}}$	Energia potencial do sistema elétron-elétron
$V_{n-n} = \sum_A \sum_{B < A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$	Energia potencial do sistema núcleo - núcleo

Assim, o hamiltoniano pode ser escrito de forma mais compacta como:

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} + T_n + V_{n-n} \quad (3.1.3)$$

Encontrar a solução $\Phi(\vec{r}, \vec{R})$ para esse sistema se apresenta difícil devido ao grande número de variáveis e também devido aos termos de dois corpos (interações elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo) que impedem que uma solução possa ser escrita como um produto de soluções individuais (método de separação de

variáveis). É necessário então fazer-se uso de aproximações. Em seguida serão apresentadas as aproximações que permitem encontrar uma solução aproximada para a função de onda na equação (3.1.1).

3.2. Aproximação de Bohr-Oppenheimer

A diferença entre as energias cinéticas de elétrons e núcleos permite que se faça uma aproximação a fim de simplificar o problema de muitos corpos.

Em um dado referencial inercial fixo no centro de massa do sistema, núcleos e elétrons estão em movimento, mas é fato que nesse referencial, o módulo da velocidade dos núcleos é muito menor que o módulo das velocidades dos elétrons, devido à diferença entre a massa desses (a massa de um núcleo é sempre muito maior do que a massa de um elétron). Então, para uma pequena variação na posição de um núcleo, a distribuição eletrônica se ajusta (quase que) instantaneamente às correspondentes posições nucleares, como se esses estivessem em repouso.

A aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPEHEIMER, 1927), também conhecida por aproximação adiabática, considera o termo de energia cinética dos núcleos como sendo nulo ($T_n = 0$) para o referencial fixo no centro de massa e assim, a energia potencial devido aos núcleos pode ser considerada uma constante, dependendo apenas da distância de separação desses, sendo que essa permanece fixa (dado que a energia cinética desses pode ser considerada nula nesse referencial). Assim, o sistema de interesse passa a ser somente o sistema formado pelo conjunto dos elétrons interagindo uns com os outros na presença de um potencial, aqui denominado potencial externo V_{ex} , devido à existência dos núcleos ($V_{n-n} = c$, onde c é uma constante). Ou seja, a aproximação adiabática permite o desacoplamento entre a parte eletrônica e a parte nuclear de modo que a função de onda pode ser escrita como o produto de uma função das coordenadas eletrônicas $\phi(\vec{r})$ e de uma função de coordenadas nucleares $\Omega(\vec{R})$:

$$\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = \phi(\vec{r}) \Omega(\vec{R}) \quad (3.2.1)$$

Os termos do hamiltoniano podem ser agrupados em um hamiltoniano eletrônico e um hamiltoniano nuclear:

$$H = H_e + H_n \quad (3.2.2)$$

E com isso a equação de Schrödinger inicial pode ser separada em duas equações independentes:

$$H_e \phi(\vec{r}) = E_e \phi(\vec{r}). \quad (3.2.3)$$

$$H_n \Omega(R) = E_n \Omega(R). \quad (3.2.4)$$

Assim, a descrição da parte nuclear e eletrônica do sistema é feita separadamente. A parte nuclear da equação de Schrödinger pode ser resolvida classicamente, não sendo porém, mostrada aqui, pois o interesse está apenas na solução do sistema eletrônico, já que esse fornece as informações sobre as propriedades eletrônicas e estruturais do sistema.

O hamiltoniano do problema eletrônico em questão foi reduzido então a:

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{ex} \quad (3.2.5)$$

O problema de muitos corpos foi reduzido à resolução da equação de Schrödinger da parte eletrônica, sendo esse sistema, um conjunto de elétrons interagentes na presença de um potencial externo, fixo, devido aos núcleos.

A solução da equação de Schrödinger da parte eletrônica ainda apresenta grande complexidade, dado que o hamiltoniano apresenta o termo de interação elétron-elétron, que acopla o movimento dos elétrons interagentes. A seguir será mostrada uma maneira de se trabalhar com o problema de muitos elétrons interagentes, conhecida como a Teoria do Funcional da Densidade.

3.3. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Pela aproximação de Born-Oppenheimer, o sistema constituído por elétrons e núcleos, foi reduzido a um sistema constituído de elétrons interagentes na presença de um potencial médio, o potencial externo V_{ex} que é devido aos núcleos do sistema. Mesmo assim, a solução da parte eletrônica da equação de Schrödinger é de difícil solução para sistemas multieletrônicos.

A Teoria do Funcional da Densidade simplifica o problema fazendo uso de uma grandeza: a densidade de partícula. Na eletrostática, um sistema de muitas cargas é melhor representado por uma densidade de carga. Na Teoria do Funcional da Densidade faz-se algo parecido. Quer-se escrever o potencial externo V_{ex} , como função de uma grandeza $\rho(\vec{r})$, que representa a densidade de partícula (elétrons por unidade de volume) que por sua vez é função da variável \vec{r} (posição). Diz-se então que V_{ex} é um funcional de $\rho(\vec{r})$. Esta relação funcional pode ser representada na forma matemática:

$$V_{ex} = V_{ex}(\rho) \quad (3.3.1)$$

Se o potencial externo pode ser escrito como funcional de $\rho(\vec{r})$ é por que há uma correspondência entre essas grandezas. Essa hipótese é sustentada pelos teoremas de Hohenberg-Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964.) que afirmam:

Teorema I - A densidade como variável básica: *a densidade de partícula do estado fundamental é uma função unívoca do potencial externo, a menos de uma constante aditiva.*

Teorema I - Princípio variacional: *A energia do estado fundamental obedece a um princípio variacional e é mínima para a densidade eletrônica correta.*

O teorema I afirma que o potencial externo pode ser escrito em função da densidade de partícula e que potenciais externos diferentes não podem levar a uma

mesma densidade eletrônica. Ou seja, para cada potencial externo existirá uma única densidade eletrônica. Consequentemente, as propriedades eletrônicas do sistema podem ser determinadas escrevendo o potencial externo como funcional da densidade, pois existe uma relação unívoca entre eles.

O teorema // afirma que a densidade de partícula que minimiza a energia é a densidade de partícula do estado fundamental. Como um sistema sempre assume a configuração que minimiza a energia (princípio de Hamilton) se existirem duas densidades de partícula a energia será mínima apenas para a densidade do estado fundamental do sistema, e sempre será maior para qualquer outra densidade. Portanto, no processo de minimização (princípio variacional) a energia encontrada será mínima quando corresponder à densidade de partícula do estado fundamental.

Para encontrar a energia do estado fundamental a partir da densidade eletrônica é preciso conhecer o formalismo de Kohn Sham (KOHN; SHAM, 1965).

3.4. Equações de Kohn-Sham (KS)

Embora exista uma relação unívoca entre energia do sistema eletrônico e densidade de partícula no estado fundamental, a equação matemática que relaciona essas duas grandezas não é fornecida pela Teoria do Funcional da Densidade. O formalismo de Kohn-Sham (KOHN; SHAM, 1965) apresenta equações que permitem obter a densidade eletrônica para o estado fundamental.

Lembrando que o hamiltoniano do sistema eletrônico é:

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{ex} , \quad (3.4.1)$$

onde T_e é o operador energia cinética dos elétrons, V_{e-e} o operador energia potencial de interação elétron-elétron e V_{ex} o operador potencial externo atuando sobre os elétrons devido aos núcleos. Esse é um sistema de um gás de elétrons interagentes na presença de um potencial externo.

No formalismo de Kohn-Sham, o sistema é tomado como sendo um sistema de elétrons não interagentes, que possui a mesma densidade eletrônica do sistema real de elétrons interagentes, sendo, porém, acrescentado um termo de correção à energia cinética dos elétrons.

No formalismo de Kohn-Sham, então a energia cinética dos elétrons é escrita como:

$$T_e = T_s + T_C . \quad (3.4.2)$$

O operador energia cinética do sistema foi escrito aqui como uma soma de dois termos: T_s é um operador energia cinética para um sistema não interagente mais uma correção dada pelo termo T_C , que se refere a energia de correlação. A hipótese é a de que os elétrons não interagem individualmente com os demais elétrons, mas sim, que cada elétron interage com um campo médio devido à presença dos demais elétrons e o potencial externo. Mas esse não é o sistema real. A energia cinética certamente é alterada pela presença dos demais elétrons. Como a interação individual com os demais elétrons é relevante, (sendo essa interação denominada de correlação), então o operador energia cinética de correlação precisa ser considerado. Assim, o operador energia cinética é a soma da energia cinética dos elétrons na presença de um campo médio, mais o termo de correlação que considera a perturbação da energia cinética devido a interação entre os elétrons.

Então a equação 3.4.2 pode ser escrita como:

$$T_e = -\frac{1}{2}\nabla^2 + T_C , \quad (3.4.3)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética do gás de elétrons não interagentes, em unidades atômicas.

Também o operador energia potencial de interação elétron-elétron no formalismo de Kohn-Sham é escrito como uma soma de dois termos como segue:

$$V_{e-e} = V_H + V_X , \quad (3.4.4)$$

onde V_H é o operador energia potencial de Hartree e V_X é o operador energia de troca. Para determinar esses dois operadores é preciso primeiro conhecer um pouco sobre o método de Hartree.

Considere um elétron k na presença de um potencial (repulsivo) devido aos demais elétrons e a um potencial (atrativo) devido aos núcleos. Os respectivos operadores energia potencial são representados por V_H e V_{ext} . A soma desses dois operadores denomina-se potencial efetivo:

$$V_{ef} = V_H + V_{ext} . \quad (3.4.5)$$

E assim, a equação de Schrödinger deste sistema fica:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right] \phi_k(\vec{r}) = \epsilon_k \phi_k(\vec{r}) . \quad (3.4.6)$$

A energia potencial de interação elétron-elétron é dada pela lei de Coulomb:

$$V_{e-e}(\vec{r}_1 - \vec{r}_j) = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_j|} \quad (3.4.7)$$

onde novamente foram utilizadas as unidades atômicas.

O valor esperado de $V_{e-e}(\vec{r}_1 - \vec{r}_j)$ (valor médio) é dado por:

$$\langle V_{e-e}(\vec{r}_1 - \vec{r}_j) \rangle = \int \phi_k^*(\vec{r}) V_{e-e}(\vec{r}_1 - \vec{r}_j) \phi_k(\vec{r}) d^3\vec{r} . \quad (3.4.8)$$

O índice 3 no elemento diferencial da integral significa que essa é uma integral de volume.

Para o sistema com todos os k elétrons, o valor esperado é dado por:

$$\langle V_{e-e}(\vec{r}) \rangle = \sum_k \int \phi_k^*(\vec{r}) V_{e-e}(\vec{r}) \phi_k(\vec{r}) d^3\vec{r} . \quad (3.4.9)$$

Essa equação pode ser reescrita usando-se a equação (3.4.7) como:

$$\langle V_{e-e}(\vec{r}) \rangle = \sum_k \int \frac{\phi_k^*(\vec{r}) \phi_k(\vec{r})}{|\vec{r}|} d^3\vec{r} , \quad (3.4.10)$$

onde $\vec{r} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$.

Sendo a densidade de partícula dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N |\phi_k^*(\vec{r}) \phi_k(\vec{r})| . \quad (3.4.11)$$

Então, pode-se escrever o valor esperado de $V_{e-e}(\vec{r})$ como:

$$\langle V_{e-e}(\rho) \rangle = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + V_x . \quad (3.4.12)$$

Aqui o valor médio foi escrito como funcional da densidade, pois é função da densidade que por sua vez é função da posição. A energia escrita dessa forma é um funcional da densidade, sendo a relação energia e densidade assegurada pelos teoremas de Hohenberg-Kohn, descritos na seção anterior.

O valor esperado (valor médio) do operador energia potencial de interação elétron-elétron (equação (3.4.12)) é conhecido como operador potencial de Hartree, V_H . Assim, no método de Hartree, descrito anteriormente, considera-se que os elétrons se deslocam independentemente uns dos outros (não interagem entre si) em meio a um campo efetivo médio devido à existência de todos os demais elétrons e núcleos.

No método de Hartree, descrito anteriormente, o potencial de interação elétron-elétron, é escrito como um potencial médio (não leva em consideração a energia de

correlação estática), sendo que cada elétron está em um campo médio e a energia potencial é dada pelo potencial efetivo. Então, podendo-se escrever o potencial efetivo como um potencial médio (método de Hartree) garante-se que a energia cinética dos elétrons do sistema pode ser escrita como a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes (pois estão em um campo médio) e as diferenças desse sistema em relação ao sistema real são introduzidas nos termos de correlação e troca, sendo esse último descrito a seguir.

O método de Hartree não considera um efeito importante no sistema que é o efeito de troca, que é devido ao fato de o sistema ser composto de partículas indistinguíveis. Embora tenha sido desenvolvido posteriormente outro método, o método de Hartree-Fock, que leva o termo de troca em consideração, ambos os métodos não possuem o termo de correlação que em muitos problemas precisa ser também considerado. Na Teoria do Funcional da Densidade esses dois termos são considerados.

Para levar em conta o efeito de troca, a energia potencial de interação elétron-elétron precisa ser escrita então como a energia potencial de Hartree deduzida anteriormente, acrescentando-se a ela um termo de correção (para considerar esse efeito) como já foi escrito na equação (3.4.4). Este termo é o operador energia de troca V_x que é devido ao fato de os elétrons serem partículas indistinguíveis, mais especificamente férmions, como já foi especificado. Férmions são partículas descritas por uma função de onda total (parte espacial e spin) antissimétrica. Como a função de onda total é o produto da parte espacial pela função spin, então:

$$\Phi = \phi(\vec{r})S(s) \quad (3.4.13)$$

onde $\phi(\vec{r})$ é parte espacial da função de onda e $S(s)$ a parte de spin da função de onda.

Então, pode haver duas formas de escrever a função de onda total que resulte em uma função de onda antissimétrica:

- I) Uma função espacial antissimétrica e spin simétrico (Figura 6(a))
- II) Uma função espacial simétrica e spin antissimétrica (Figura 6(b))

Dois elétrons com spin paralelo (caso I) possuem uma distância de separação maior do que o caso II. Abaixo uma representação esquemática:

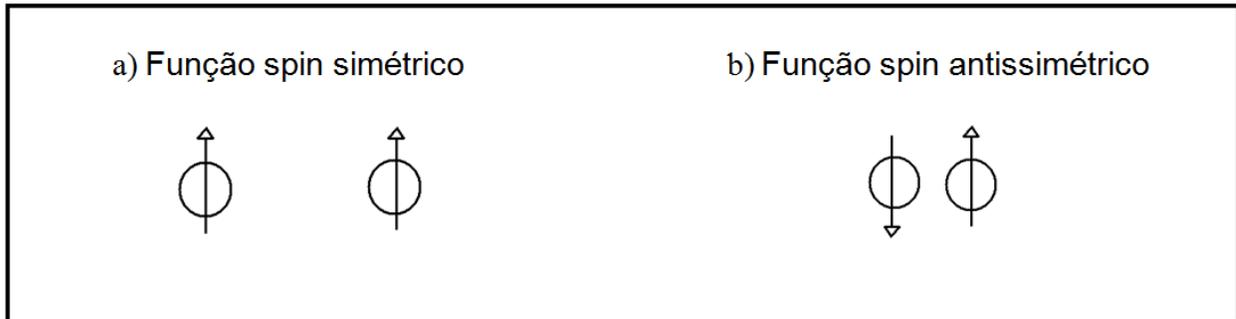


Figura 6 - a) função spin simétrica e b) antissimétrica

Como a energia potencial é inversamente proporcional à distância de separação, conforme a equação 3.3.7, a configuração que minimiza a energia de interação é o caso I (Figura a), em que há maior separação. Então pelo fato de haver essa diferença da energia potencial com a orientação do spin do elétron é necessário levar em conta a energia de troca V_x , sendo essa relacionada com a orientação do spin. Neste caso a energia de interação elétron-elétron deve ser escrita considerando-se a energia de troca, como já foi explicitado. Assim a energia de interação elétron-elétron é escrita como a soma do potencial de Hartree descrita anteriormente mais o termo de correção, o potencial de troca.

$$\langle V_{e-e}(\rho) \rangle = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + V_x . \quad (3.4.14)$$

Os operadores de correção, T_C e V_x , podem ser agrupados em um único termo que é o operador energia troca e correlação, designado por E_{XC} . Assim, o hamiltoniano do sistema eletrônico pode ser escrito como sendo:

$$H_e = T_S + V_{ef} , \quad (3.4.15)$$

onde o operador potencial efetivo agora leva em conta o termo de troca e correlação:

$$V_{ef} = V_H + V_{exr} + E_{XC} \quad (3.4.16)$$

Esse hamiltoniano corresponde a um sistema de partículas que não interagem umas com as outras e que se deslocam em meio a um campo efetivo e que possui correções dadas pelos termos de troca e correlação.

Resta ainda escrever o potencial externo (devido aos núcleos) do sistema como um funcional da densidade. Da mesma forma que no método de Hartree, o potencial aqui é escrito como um potencial médio, dado pelo valor esperado do operador energia potencial. O valor esperado do potencial externo é dado por:

$$\langle V_{ext} \rangle = \int \phi_k^* V_{ext}(\vec{r}) \phi_k d\vec{r} \quad (3.4.17)$$

Como o potencial externo é um observável, ele pode ser escrito como um funcional da densidade conforme os teoremas de Hohenberg-Kohn. Sendo a densidade de partículas, dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N |\phi_k^*(\vec{r}) \phi_k(\vec{r})| . \quad (3.4.18)$$

Sendo assim, a equação (3.4.17) pode ser reescrita como:

$$\langle V_{ext}(\rho) \rangle = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} . \quad (3.4.19)$$

Agora, juntando os resultados obtidos em (3.4.3), (3.4.14) e (3.4.19) a energia do sistema escrita como um funcional da densidade é dada por:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (3.4.20)$$

Uma vez encontrada a energia como funcional da densidade, é necessário encontrar a densidade que minimiza a energia. Tal resultado é obtido pelo processo variacional. Dado que o número de elétrons (N) no sistema é fixo, a condição de mínimo para o funcional da energia $\delta E[\rho(\vec{r})] = 0$ deve ser restrita a um vínculo (N constante). Para minimizar o funcional acima (equação 3.4.20) utiliza-se o processo variacional:

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} - N[\rho] \right] \right\} = 0. \quad (3.4.21)$$

Aqui μ é o multiplicador de Lagrange e $N[\rho] = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}$ é o vínculo do sistema. Obtém-se então desse processo, a seguinte equação diferencial:

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{ef}(\vec{r}) - \mu = 0, \quad (3.4.22)$$

onde o potencial efetivo, escrito como funcional da densidade é dado por:

$$V_{ef}[\vec{r}] = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} E_{xc}(\vec{r}). \quad (3.4.23)$$

A solução da equação 3.4.22 pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger de uma única partícula:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}(\rho) \right] \phi_k(r) = \varepsilon_k \phi_k(r) \quad (3.4.24)$$

E a partir da solução da equação acima, obtém-se a densidade de partícula de um sistema de partículas:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{ocup} |\phi_k(\vec{r})|^2 \quad (3.4.25)$$

As expressões 3.4.16, 3.4.24, 3.4.25 são as equações de Kohn-Sham sendo as funções $\phi_k(\vec{r})$ os orbitais e ε_k os respectivos autovalores de Kohn-Sham.

Como a densidade de partícula para o estado fundamental é aquela que minimiza a energia, então uma vez encontrada a energia, será possível encontrar a densidade do sistema para o estado fundamental por meio do processo de minimização.

O problema de muitos corpos agora pode ser resolvido seguindo se os seguintes passos: dá-se inicialmente um valor inicial à densidade de partícula; determina-se a função de onda por meio da equação 3.4.24; determina-se a densidade de partícula; compara-se com a densidade inicial e, assim, sucessivamente até se chegar a um ponto em que a diferença entre a densidade de partícula calculada entre duas iterações subsequentes for igual (dentro de certo limite de tolerância). O esquema de cálculo está esquematizado na Figura 7

A energia total dos elétrons do sistema é dada pela soma dos k autovalores da equação 3.4.24, ou seja:

$$E_{total} = \sum_{k=1}^{ocup} \varepsilon_k . \quad (3.4.26)$$

O método descrito é denominado auto consistente. O sistema que satisfaz a condição é denominado auto consistente.

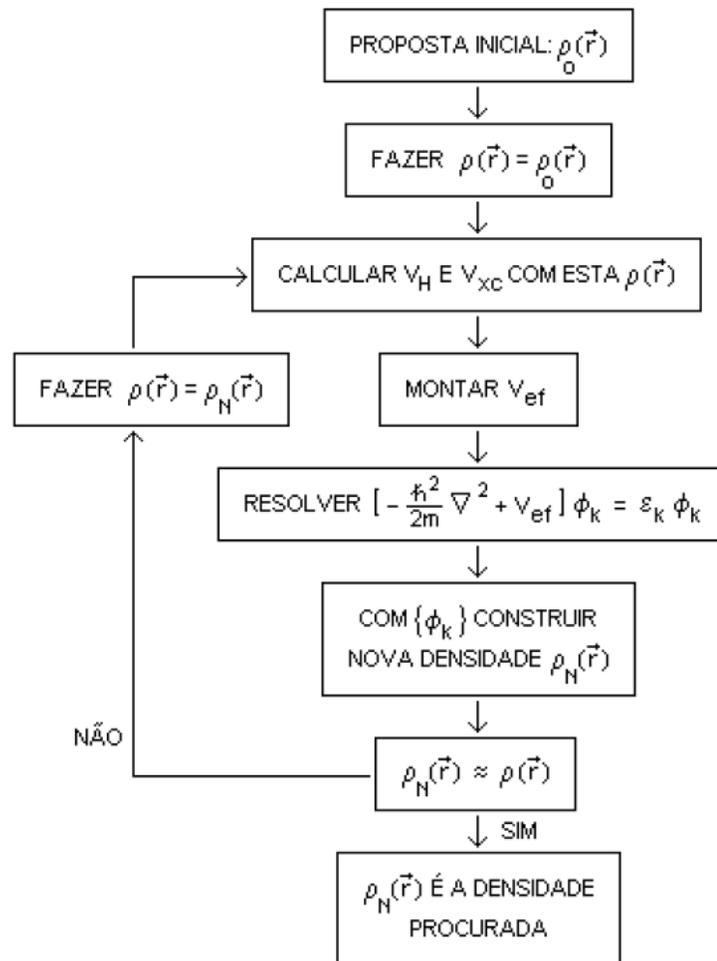


Figura 7: fluxograma do método auto consistente Fonte: PALLANDI, 2004.

A solução da equação 3.4.24 não possui significado no sentido de fornecer os orbitais individuais para cada elétron, dado o fato de estar se tratando de um potencial efetivo. A função de onda bem como seus autovalores só possui utilidade para determinar a densidade de partícula e essa sim, possui significado físico, uma vez que é uma variável funcional dos observáveis.

Uma vez conhecido o método de solução do problema de muitos corpos é necessário escolher uma base adequada. Por base entende-se a função de onda $\phi_k(\vec{r})$ proposta para se determinar a densidade de partícula por meio da equação 3.4.25 que servirá para o método auto consistente. Há vários tipos de funções que podem ser propostas para a solução da equação 3.4.24 como a função gaussiana, onda plana,

entre outras. Uma soma de funções também é solução dessa equação já que essa é linear.

É comum o uso de uma base de ondas planas como no caso do código computacional SIESTA. No caso das funções gaussianas, a facilidade está na integração (a integração de uma gaussiana possui solução simples), resultando em baixo custo computacional.

3.5. Aproximações para a energia de troca e correlação LDA e GGA

O potencial efetivo é conhecido a menos do termo de troca e correlação E_{xc} . Para esse termo não se tem uma equação analítica exata e, para isso, é preciso fazer uma aproximação. As aproximações mais usadas são: aproximação da densidade local (LDA) (CEPERLEY; ALDER 1980) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA) (PERDEW et al., 1996), que serão descritas a seguir.

A LDA considera que se pode determinar a energia de troca e correlação de um sistema de elétrons interagentes com densidade $\rho(\vec{r})$ considerando-o como constituído de um gás homogêneo de elétrons com a mesma densidade de partícula, podendo essa variar lentamente. Em alguns sistemas como, por exemplo, um sólido condutor metálico os elétrons das camadas externas dos átomos que o compõe, estão relativamente livres para se moverem dentro dos limites do sólido, sendo esse sistema em boa aproximação um sistema de gás de elétrons homogêneo.

Considerando-se os teoremas e o método da Teoria do Funcional da Densidade, escreve-se a energia de troca e correlação como funcional da densidade, da mesma forma que se fez com a energia cinética e potencial nas equações de Kohn-Sham. Assim:

$$E_{xc}(\rho(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) dr , \quad (3.5.1)$$

onde $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ é a energia de troca e correlação por partícula de um gás homogêneo de elétrons de densidade $\rho(\vec{r})$.

A questão agora é determinar os valores de ε_{xc} . Pode-se escrever a energia de troca e correlação como uma soma das duas contribuições:

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c . \quad (3.5.2)$$

Os valores de ε_x e ε_c são conhecidos do gás de elétron livres na literatura, sendo que para o termo ε_x em unidades atômicas, dada por:

$$\varepsilon_x = -\frac{0,487}{r_s} . \quad (3.5.3)$$

Aqui r_s é o raio de Wigner-Seitz que é definido como o raio efetivo de uma esfera ocupada pelos elétrons do sistema com densidade de uma esfera que possui densidade $\rho(\vec{r})$ sendo essa a razão entre o volume e o número de elétrons (KITTEL, 2006).

O termo de correlação não é conhecido exatamente e é de difícil determinação, sendo comumente usada a parametrização de Perdew e Zunger (PERDEW; ZUNGER, 1981) para a expressão determinada por Ceperley e Alder (CEPERLEY; ALDER, 1980) construída a partir do modelo do gás homogêneo de elétrons e que possui a seguinte forma:

$$\varepsilon_c(\rho) = \begin{cases} A \ln r_s + B + Cr_s \ln r_s + Dr_s & \text{para } r_s \leq 1 \\ \gamma [1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s]^{-1} & \text{para } r_s > 1 \end{cases} \quad (3.5.4)$$

Os parâmetros determinados por Perdew e Zinger da equação 3.5.4 em uniddes atômicas, são os seguintes:

$$A = 0,0311 \quad B = -0,0480 \quad C = 0,0020 \quad D = -0,0116$$

$$\gamma = -0,1423 \quad \beta_1 = 1,0529 \quad \beta_2 = 0,3334$$

Na construção desse modelo considerou-se um sistema em que a densidade de partícula varia lentamente, sendo que a aproximação para esse tipo de sistema é bastante boa, mas o modelo pode ser utilizado também para sistemas que não variam tão lentamente a densidade. Para esses casos, porém é conveniente considerar também o gradiente da densidade (uma densidade que varie em função da posição). Assim a equação. (3.4.1) pode ser melhor escrita para esse caso como

$$E_{xc}(\rho) = \int f(\rho, \nabla\rho) \varepsilon_{xc} dr . \quad (3.5.5)$$

Essa é a aproximação mais utilizada atualmente em função dos seus bons resultados. Assim, $f(\rho, \nabla\rho)$ é função não só da densidade, mas também do seu gradiente.

3.6. Teoria do pseudopotencial

O problema de muitos corpos pode ainda ser melhorado em termos de custo computacional, fazendo-se uma simplificação no potencial externo.

Dado o fato de que elétrons que estão próximos aos núcleos não participam diretamente das ligações químicas, mas apenas os elétrons de valência, a estrutura eletrônica é então dividida em duas regiões sendo elas a região de caroço e a de valência:

i) Os elétrons próximos aos núcleos atômicos interagem com um campo de maior intensidade e esses não participam diretamente das ligações químicas. Esses elétrons são aqui denominados elétrons de caroço.

ii) Os elétrons de valência têm uma grande participação nas ligações químicas, determinando, portanto a maior parte das propriedades físicas. Esses elétrons de

valência interagem com um campo de intensidade muito menor (devido a blindagem do potencial nuclear pelos elétrons do caroço) e por isso, os orbitais correspondentes apresentam formas mais suaves.

Com a justificativa de que apenas os elétrons de valência participam das propriedades químicas e físicas das moléculas e sólidos, é conveniente então tratar apenas os elétrons de valência, sendo que esses, por sua vez, interagem com o pseudopotencial.

3.7. Código computacional SIESTA

O SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms - Iniciativa Espanhola para Simulações Eletrônicas com Milhares de Átomos) é um código computacional utilizado para resolver cálculos de primeiros princípios em estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular de sólidos e moléculas, ou seja, resolve de maneira autoconsistente a teoria descrita anteriormente.

O SIESTA foi desenvolvido por um grupo de pesquisadores espanhóis. Suas principais características são: utiliza o formalismo da DFT, ou seja, resolve as equações de Kohn-Sham, de maneira autoconsistente, com aproximações LDA e GGA para o potencial de troca e correlação; utiliza pseudopotenciais de norma conservada; possibilita o uso de funções de base atômicas numéricas ou gaussianas.

O SIESTA permite que sejam realizadas simulações com centenas de átomos e também tem a vantagem que é um programa de código aberto. Sua linguagem de implementação é o FORTRAN 90 (acrônimo da expressão "IBM Mathematical FORMula TRANslation System") com alocação dinâmica de memória, sendo implementadas tanto serial quanto paralelamente. Essas são as características técnicas do programa.

O SIESTA fornece vários resultados tais como: energias totais e parciais, forças atômicas; densidade de carga, estrutura de bandas, entre outras características úteis para a realização desse trabalho.

4. RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os parâmetros utilizados no código computacional SIESTA e os resultados obtidos por meio desse quanto as propriedades eletrônicas e estruturais dos nanotubos $B_xC_yN_z$.

4.1. Procedimento dos cálculos

Para o estudo das propriedades eletrônicas e estruturais dos nanotubos $B_xC_yN_z$, foi utilizado a Teoria do Funcional da Densidade e as equações de Kohn-Sham foram resolvidas de forma auto consistente com a aproximação do gradiente generalizado (GGA) para o potencial de troca e correlação. A base utilizada para representar os elétrons de valência foi do tipo *duplo zeta* mais polarização (DZP). Uma energia de corte (*Mesh Cutoff*) de 200.0 Ry foi utilizada para a expansão de Fourier da densidade de carga. A interação elétron-carço é descrita pelo pseudopotencial de norma conservada de Troullier e Martins em sua forma não-local com uso da parametrização de Perdew-Burke-Ernzerhof (PERDEW;BURKE;ERNZERHOF; 1996). O *energy shift* de 0.02 eV foi utilizado para definir os raios de corte para os orbitais de base. A relaxação da geometria foi obtida minimizando as forças sobre os caroços atômicos até que essas fossem menores que 0.05 eV/Å. O código computacional utilizado neste trabalho foi o SIESTA, o qual resolve as equações de Kohn-Sham de forma autoconsistente.

Foram analisados nesta pesquisa nanotubos do tipo *ziz-zag* ((6,0), (8,0), (10,0), (12,0) e (14,0)) e *armchair* ((6,6), (8,8), (10,10), (12,12) e (14,14)) com diferentes larguras das faixas de BN, totalizando 70 nanotubos.

Para um mesmo nanotubo, buscou-se descobrir a relação existente entre a excentricidade e a largura das faixas de BN (Figura 8a), ou seja, buscou-se descobrir como varia a excentricidade dos nanotubos com o aumento das larguras das faixas de BN. Por largura das faixas de BN entende-se o número de pares de átomos BN presentes na célula unitária do nanotubo: uma largura de faixa 6 BN, significa que na célula unitária desse nanotubo há 6 pares de átomos BN para formar as duas faixas.

Uma vez feito o estudo da excentricidade com a largura das faixas BN para um determinado nanotubo ((6,0), por exemplo) buscou-se comparar esses resultados com os demais nanotubos ((8,0), (10,0), (12,0) e (14,0)).

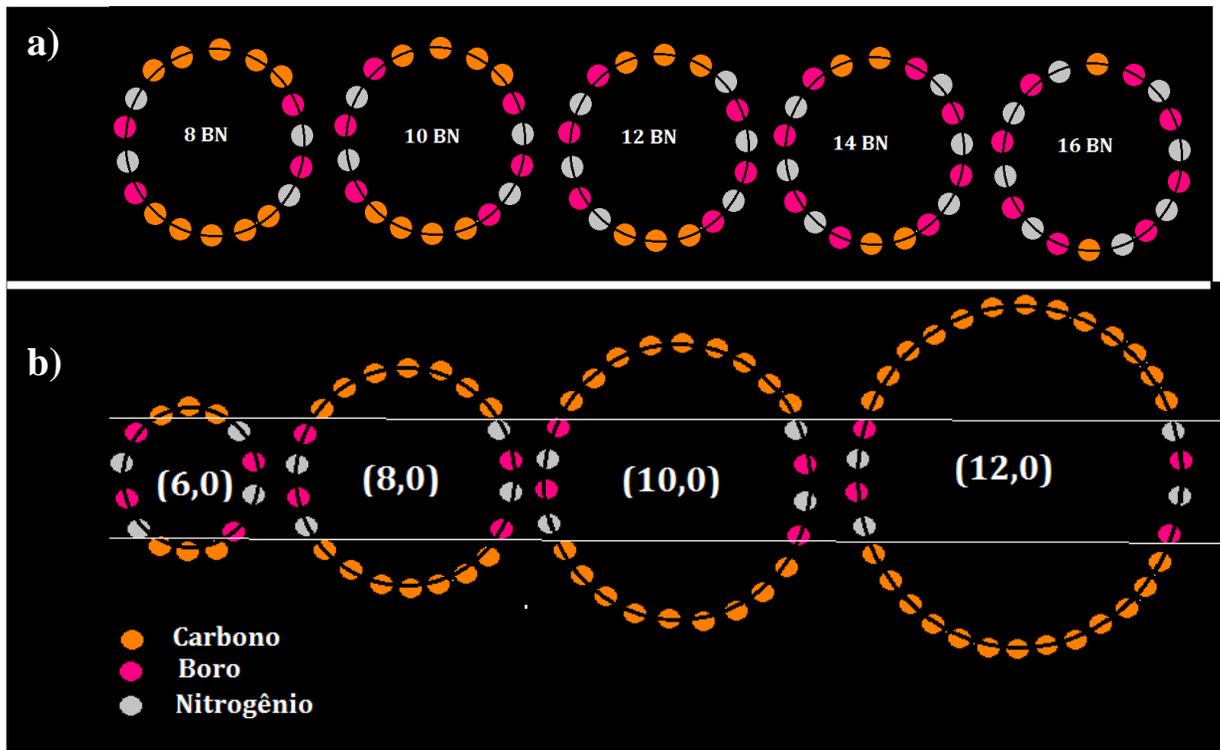


Figura 8 – Figura meramente ilustrativa das seções retas de um nanotubo mostrando que: a) para um mesmo nanotubo, varia-se a largura das faixas de BN, até o limite de restar apenas um par de C. e em b) mostra-se que para uma mesma largura de faixa de BN, varia-se a largura das faixas de C, ou seja, varia-se o diâmetro do nanotubo.

Mantendo-se fixa a largura das faixas de BN, buscou-se também fazer o estudo da excentricidade com a largura das faixas de carbono. Para obterem-se diferentes larguras de faixas de carbono, mantendo-se fixa a largura das faixas de BN, é necessário estender-se o estudo a nanotubos de diferentes diâmetros (Figura 8b), já que em um mesmo nanotubo, para uma determinada largura de faixa de BN, é também fixa a quantidade de carbono. Para fins práticos denominou-se “larguras de faixas de carbono” o número relacionado ao diâmetro do nanotubo (por exemplo, largura 6 de faixas de carbono se refere ao nanotubo (6,0), largura 8, ao nanotubo (8,0) e assim por

diante), já que esses números permitem imediatamente identificar a largura das faixas de C com a quiralidade do nanotubo.

Em um terceiro momento, ao invés de se relacionar a excentricidade com a largura das faixas de BN ou C, relacionou-se a energia de formação com essas faixas.

Além das propriedades estruturais, também foram analisadas as propriedades eletrônicas dos nanotubos, para também relacioná-los com a largura das faixas de BN.

Esse estudo foi feito não só com nanotubos do tipo *zig-zag*, mas também com nanotubos do tipo *armchair*, e para fins de organização, os resultados aqui serão apresentados separadamente, começando pelos nanotubos do tipo *zig-zag*.

4.2. Propriedades estruturais: a excentricidade

4.2.1. Resultados obtidos para os nanotubos tipo *zig-zag*

A excentricidade em função da largura das faixas de BN foi relacionada em um gráfico ϵ versus L (largura das faixas) e para os nanotubos tipo *zig-zag*, essa relação pode ser visualizada na Figura 9a.

Nesse gráfico pode-se observar que os nanotubos do tipo *zig-zag* estudados, possuem para a faixa 6 BN uma excentricidade que diminui com o aumento do diâmetro do nanotubo. Nesses nanotubos, observa-se, no entanto, uma relação entre excentricidade e largura das faixas de BN esperada: para um nanotubo de totalmente formado de carbono (largura das faixas de BN igual a zero) a excentricidade é nula e o mesmo se espera para um nanotubo formado somente de BN (largura das faixas de BN máxima), havendo entre esses pontos de extremo ao menos um ponto de máximo sendo isso observado no gráfico da Figura 9a.

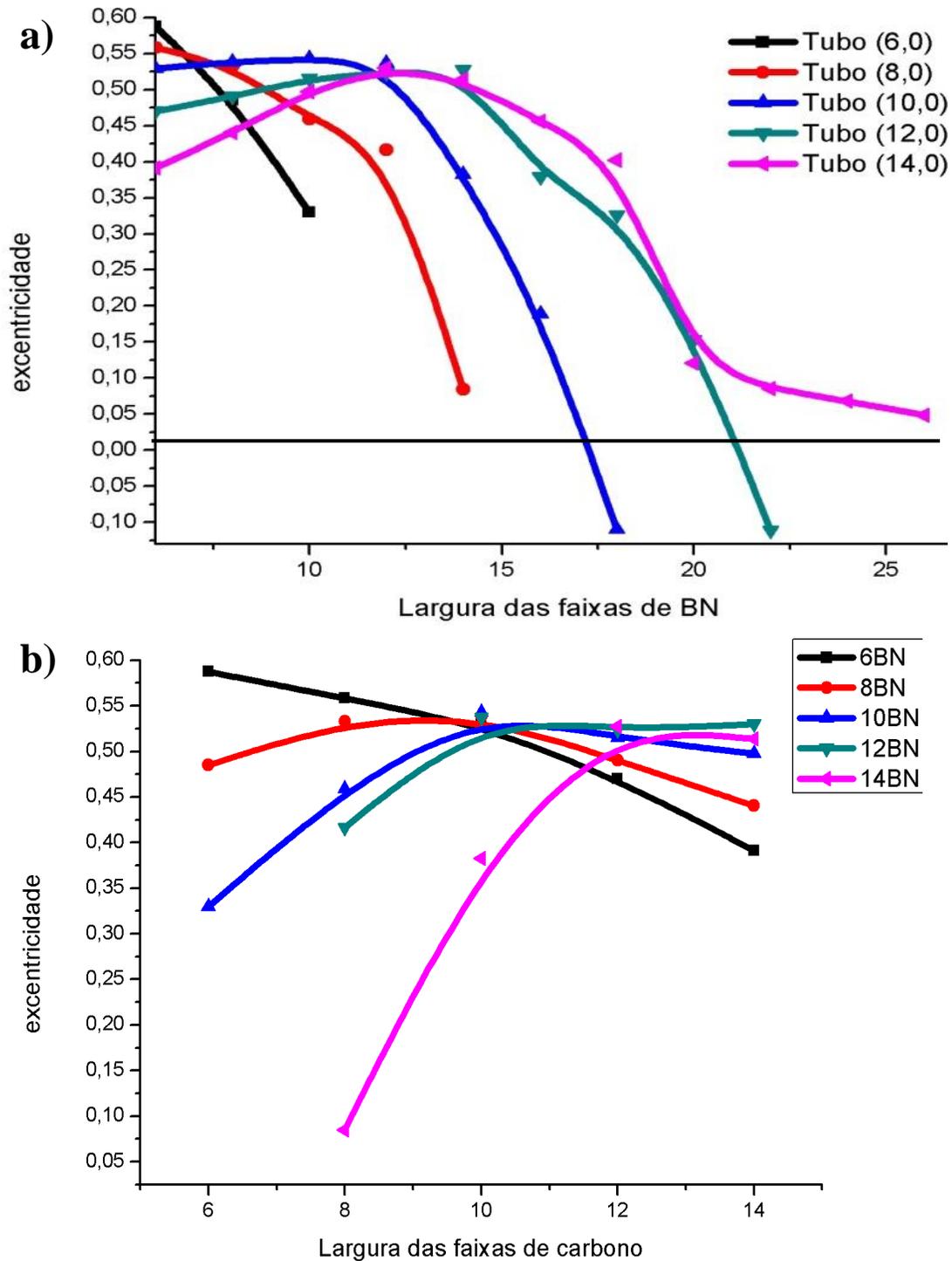


Figura 9- a) A excentricidade em função da largura das faixas de BN e b) excentricidade em função da largura das faixas de C. Observou-se em a) que o máximo de excentricidade é encontrado aproximadamente na estequiometria BC_2N . Observou-se também que para a maioria das larguras de faixas de BN, a excentricidade aumenta quando se aumenta o diâmetro dos nanotubos (b).

Os pontos abaixo da linha do zero no eixo das excentricidades na Figura 9a, representam as excentricidades devido a uma curvatura maior nas faixas de C que nas faixas de BN, ao invés do contrário como nos outros casos. Tal notação foi usada afim de fornecer essa informação adicional no gráfico.

A segunda análise feita nos nanotubos tipo *zig-zag*, é a relação entre a excentricidade e a largura das faixas de C como descrita no terceiro parágrafo dessa seção. Os dados foram relacionados em um gráfico, sendo ele apresentado na Figura 9b. Nesse gráfico, observa-se um crescimento da excentricidade com a largura das faixas de carbono (exceto para a faixa 6 BN) ou seja, aumenta com o aumento do diâmetro, como pode ser observado nas linhas 10, 12 e 14 BN, tendendo para uma excentricidade constante e bastante alta (entre 0,50 e 0,55).

Observa-se também que não há pontos no gráfico para os nanotubos (6,0) e (8,0) de larguras de faixa 12 BN e 14BN. Isso se deve ao fato de esses nanotubos não comportarem tais larguras de faixa (há mais átomos nas faixas de BN do que esses nanotubos possuem).

Em todos os nanotubos, o máximo da excentricidade é encontrado para a estequiometria BC_2N , que apresenta um par de átomos de C para cada par de átomos BN. Com essa estequiometria, os nanotubos (8,0) apresentam uma largura de faixa 8 BN, os nanotubos (10,0) largura de faixa 10 BN e assim por diante, sendo os máximos de excentricidade observados nesses pontos para esses nanotubos.

4.2.2. Resultados obtidos para os nanotubos tipo *armchair*

O estudo da excentricidade em função das larguras das faixas BN e C foi realizado da mesma forma com os nanotubos tipo *armchair* e os resultados obtidos para a primeira situação em que é relacionada a excentricidade com as faixas de BN pode ser visualizada no gráfico da Figura 10a.

O gráfico da Figura 10a mostra uma relação entre excentricidade e largura das faixas de BN bastante distinta da obtida para os nanotubos tipo *zig-zag*. Observa-se

que os três primeiros nanotubos seguem o padrão decaimento, assumindo também valores abaixo da linha do zero, significando que há uma curvatura maior nas faixas de carbono do que nas faixas de BN, ou seja, forma uma elipse em que o semi-eixo que liga as faixas opostas de Carbono (ver Figura 4) é maior que o semi-eixo que liga as faixas de BN. Já os nanotubos (12,12) e (14,14) são bastante distintos dos primeiros, pois praticamente para todas as larguras de faixas de BN, esses possuem excentricidade que se encontram abaixo da linha do zero, ou seja, há uma maior curvatura nas faixas de C do que nas faixas de BN. Além do mais, a excentricidade varia de forma oscilatória com o aumento da largura das faixas nesses nanotubos, no entanto eles tendem para uma excentricidade nula, como era de se esperar, a medida que se completa o nanotubo com faixas de BN. A variação oscilatória da excentricidade com a largura das faixas de BN pode ser devido as incertezas na determinação das excentricidades.

Os dados da excentricidade em função da largura das faixas de Carbono também foram relacionados em um gráfico, sendo ele apresentado na Figura 10b. Esse gráfico mostra um padrão para as três menores faixas de BN, e uma relação entre excentricidade e largura das faixas de C bastante distinta para as duas últimas faixas de BN. Observa-se que a excentricidade varia de forma oscilatória com o aumento do diâmetro para as larguras de faixas 6, 8 e 10 BN, sendo que esse comportamento oscilatório não pode ser atribuído unicamente à incerteza na determinação das excentricidades, devido à amplitude dessas oscilações (sendo essa muito maior que a incerteza). Também observa-se que para as larguras de faixa 12 e 14 BN, há uma maior curvatura nas faixas de carbono do que nas faixas de BN para todos os diâmetros analisados.

Novamente, observa-se que a excentricidade varia de forma bastante distinta quando se compara nanotubos tipo *zig-zag* e nanotubos tipo *armchair*, porém é preciso levar em conta o fato de que os nanotubos tipo *armchair*, apesar de serem formados a partir de uma mesma rede hexagonal como os nanotubos tipo *zig-zag*, possuem diâmetro maior para um mesmo número de átomos como pode ser confirmado pela equação 1.1 e 1.2. Assim, não se está comparando nanotubos de mesmo diâmetro.

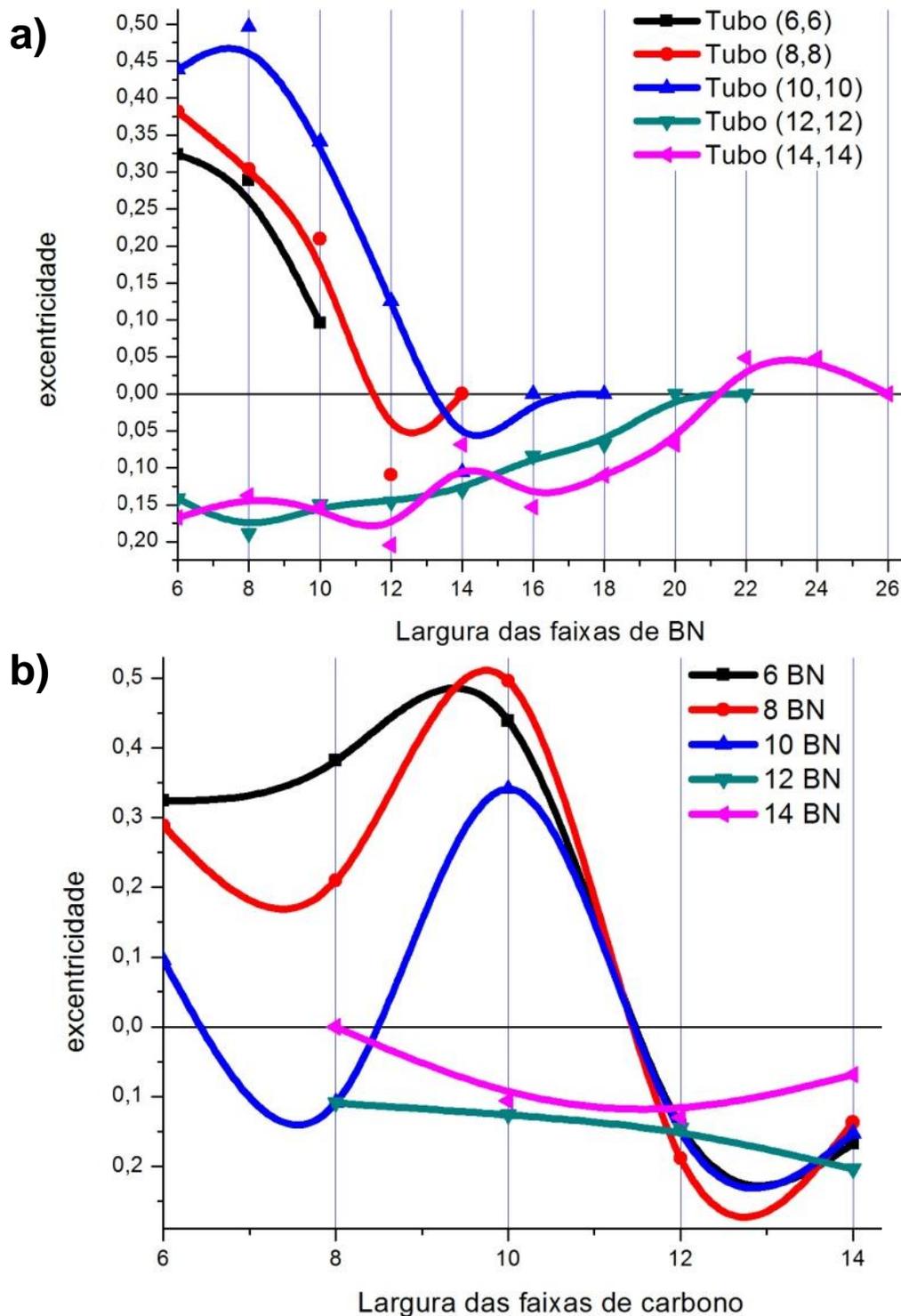


Figura 10 – a) Excentricidade em função da largura das faixas de BN em nanotubos de mesmo diâmetro e em b) excentricidade em função da largura das faixas de Carbono para uma largura de BN fixa. Os nanotubos podem ser classificados em dois grupos (acima e abaixo da linha do zero na Figura a): um grupo em que há uma maior curvatura nas faixas de BN do que de C para a maioria das larguras de faixas de BN (nanotubos (6,6), (8,8) (10,10) e nanotubos em que há uma maior curvatura nas faixas de C do que de BN. ((12,12) e (14,14)). Observa-se também uma variação oscilatória da excentricidade com o aumento do diâmetro (b).

4.3. Propriedades estruturais: energia de formação

Para calcular a energia de formação dos nanotubos foi utilizada a seguinte equação:

$$E_{form} = E_{total} - N_C \mu_C - N_{BN} \mu_{BN} ,$$

onde E_{form} é a energia de formação, E_{total} é a energia total do nanotubo N_C o número de pares de C, N_{BN} o número de pares de BN e μ_C e μ_{BN} os respectivos potenciais químicos de pares de átomos de C e BN na fase hexagonal.

Com a determinação da energia de formação sabe-se quanta energia a mais é necessária para a formação de um determinado nanotubo em relação a energia para a formação das partes que o compõe, estando essas em uma das formas estáveis conhecidas, entre eles a hexagonal².

Os potenciais químicos acima mencionados foram obtidos, usando-se os mesmos parâmetros que nos cálculo anteriores. Obteve-se então, que: $\mu_C = -309,7085eV$ e $\mu_{BN} = -350,29eV$.

4.3.1. Resultados para os nanotubos tipo zig-zag

A energia de formação desses nanotubos foi relacionada com a largura das faixas de BN e C como foi feito anteriormente com a excentricidade. Os dados obtidos foram relacionados em um gráfico.

Os resultados obtidos para os nanotubos *zig-zag* são apresentados na Figura 11a. Nesse gráfico observa-se a energia de formação é menor para nanotubos de maior diâmetro e embora a energia do *bulk* do Carbono seja maior que a energia do

² A estrutura cristalina mais estável é conhecida como *bulk*.

bulk BN, no gráfico da Figura 14a observa-se, porém, que a energia de formação por átomo dos nanotubos aumenta com o aumento das concentrações de BN, ou seja, aumenta com a largura das faixas de BN. Tal aumento pode ser aproximado por uma função linear. A mesma análise foi feita considerando-se a energia de formação em relação ao diâmetro do nanotubo, ou melhor, em relação a largura das faixas de Carbono, como pode ser conferido na Figura 11 b.

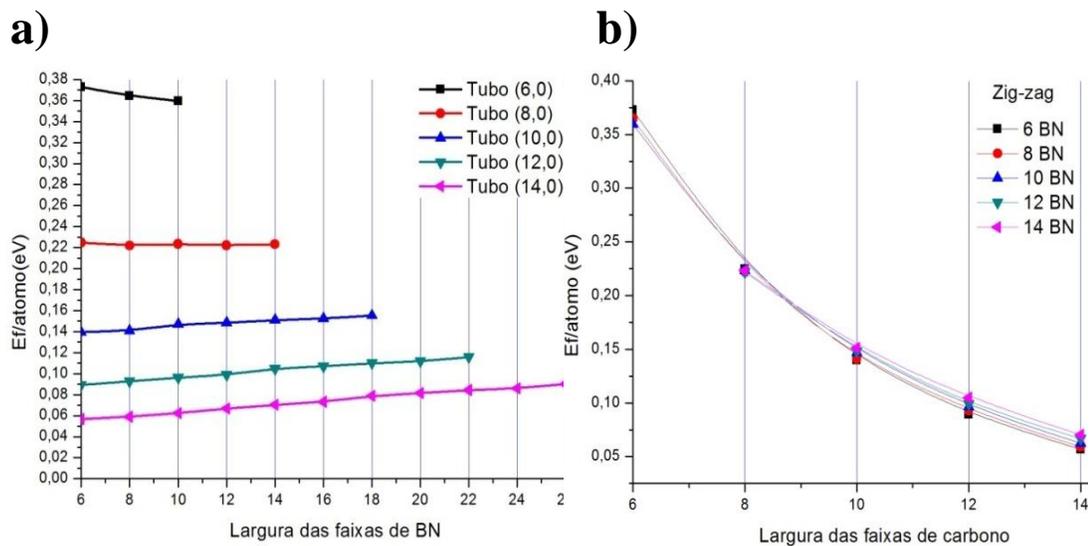


Figura 11– Energia de formação por átomo em função da largura das faixas de BN a) e em função da largura das faixas de C b). Observa-se que há pouca dependência da energia de formação com a largura das faixas de BN.

Pesquisa semelhante foi realizada anteriormente (PAN; *et al*.; 2006) porém para uma concentração fixa de BN e C (nanotubos BC_2N , porém não formados a partir de faixas de C e BN dispostas de maneira intercalada) e os resultados mostraram que a energia de formação por átomo decai com o aumento do diâmetro do nanotubo, de forma semelhante ao gráfico da Figura 14 b. Nesse gráfico, porém, estão representados em uma mesma linha, diferentes concentrações de BN e C, pois, quando se mantém fixa a quantidade de BN e varia-se a largura das faixas de carbono (aumento do diâmetro) está se alterando a estequiometria (o artigo citado trabalha com apenas uma estequiometria, a saber, BC_2N). O decaimento observado da energia de formação por átomo com o aumento da largura das faixas de carbono, lembra a forma da exponencial

decrecente. O que chama atenção é o fato de não haver uma variação expressiva da excentricidade quando se compara as diferentes larguras das faixas de BN, o que também pode ser observado no gráfico da Figura 11b.

Observando os gráficos das excentricidades e das energias de formação em função da largura das faixas que os compõe não se consegue estabelecer nenhuma relação. Tal fato pode ser compreendido, dado que a energia será mínima para tal forma assumida (elipsoidal), mas que a energia para chegar a essa forma depende unicamente da composição e do diâmetro, ou seja, a forma elipsoidal é consequência da minimização da energia. A conclusão obtida por meio da análise dos gráficos da Figura 11 é a de que a energia de formação por átomo é mínima para pequenas larguras de faixas de BN e para grandes diâmetros.

4.3.2. Resultados para os nanotubos tipo *armchair*

Os resultados da energia de formação por átomo em função da largura das faixas de BN pode ser observado na Figura 12a. No gráfico da Figura 12b observa-se novamente um decaimento da energia de formação com o aumento da largura das faixas de carbono como observado nos nanotubos tipo *zig-zag*. Estudos realizados (PAN; *et al*; 2006) mostraram que para nanotubos BC_2N , a energia de formação por átomo é independente de o nanotubo ser *zig-zag* ou *armchair*. Neste trabalho, foram analisados, porém, nanotubos com diferentes concentrações de BN e C (diferentes estequiometrias), mas observa-se que esses resultados estão bastante próximos (a menos de algumas variações) dos obtidos no artigo citado, quando se compara os mesmos com os resultados dos nanotubos *zig-zag* com os resultados do *armchair*. Neste último, porém observa-se que há uma pequena variação com a largura as faixas de BN: para um nanotubo (6,6) a energia de formação é maior para faixas pequenas de BN e logo em seguida essa relação se inverte. Observa-se que para os nanotubos *armchair* há uma pequena dependência da energia de formação com a largura das

faixas de BN, sendo isso verificado quando se compara nanotubos de diferentes diâmetros, Figura 12b.

Novamente, observando os gráficos das excentricidades e das energias de formação em função da largura das faixas que os compõe não se consegue estabelecer nenhuma relação.

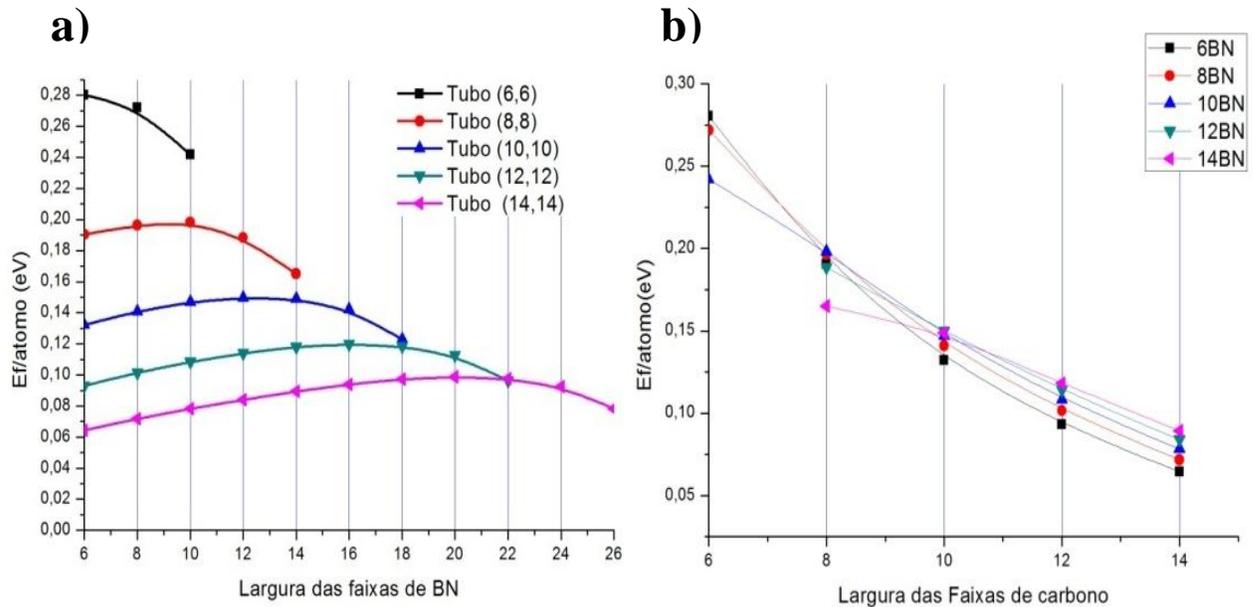


Figura 12 - a) Energia de formação e largura das faixas de BN e b) em função da largura das faixas de Carbono, para os nanotubos tipo *armchair*.

4.4. Propriedades eletrônicas

Além de se fazer o estudo da excentricidade dos nanotubos em função da largura das faixas que o compõe, também se faz o estudo das propriedades eletrônicas desses. É sabido que os nanotubos de Carbono variam essas com sua quiralidade e com seu diâmetro, conforme é apresentado na tese de ROSSATO (2009). Uma mesma rede hexagonal enrolada com quiralidade diferente resulta em um nanotubo condutor ou semiconductor. Assim, nanotubos de Carbono tipo *armchair* são, todos eles, metálicos, assim como *zig-zag* com $|n-m|=3k$ (k é um número inteiro). Porém, os

nanotubos tipo *zig-zag*, para os quais $|n-m| = 3k \pm 1$, são semicondutores, assim como também são os *quirais*. Ao mesmo tempo, é sabido que nanotubos de BN apresentam grande valor de *gap* de energia (que são quase constantes, em torno de 5,8 eV na fase hexagonal conforme apresentado na dissertação de RUPP (2011)), independentemente de seus diâmetros e quiralidades (desde que o diâmetro não seja menor que 5 Å), sendo portanto, semicondutores.

Nanotubos formados por combinações de C e BN em proporções diversas podem, porém, levar a valores de *gap* intermediários, de tal forma que, escolhendo-se uma composição e arranjo adequados dos átomos de BN e C no nanotubo, pode-se obter propriedades, em particular o valor de *gap* de energia, pré-determinados. Esta engenharia de *gap* é extremamente interessante, pois muitas aplicações destes nanotubos dependem diretamente deste valor de *gap* de energia.

No presente trabalho tem-se nanotubos formados por C e BN, sendo que esses aparecem em diferentes concentrações nos mesmos, e serão então, analisadas as suas propriedades eletrônicas em relação à largura das faixas de BN.

Para analisar as propriedades eletrônicas dessas estruturas, foi construído o gráfico da estrutura de bandas. O gráfico da estrutura de bandas apresenta as bandas de condução e de valência separadas por uma banda proibida (*gap*). A banda de valência corresponde aos últimos estados ocupados pelos elétrons. Já a banda de condução são os níveis energéticos permitidos acima da banda de valência que estão vazios. As propriedades eletrônicas de um dado material dependem diretamente da configuração das bandas de energia e do tamanho do *gap*. Quando bandas de condução e de valência se sobrepõe (*gap* nulo), esse material possui propriedades condutoras. Quando o *gap* não é nulo, ou seja, quando há uma separação entre as bandas de condução e de valência, o material é considerado semicondutor.

4.4.1. Propriedades eletrônicas: nanotubos tipo *zig-zag*.

Foi realizado o cálculo de bandas para todos os nanotubos referidos nesse trabalho, sendo, porém aqui apresentados os gráficos de alguns, já que os resultados para os demais nanotubos são muito semelhantes.

Observou-se que os nanotubos tipo $B_xC_yN_z$ apresentam um *gap* que varia de um valor de aproximadamente 0,5 eV e no máximo 2,2 eV, sendo esse último muito menor que o encontrado para o nanotubo BN de 5,8 eV.

Como os nanotubos de C *zig-zag*, com n múltiplo de 3 são metálicos (sendo eles então os nanotubos (6,0) e (12,0)) e os demais semicondutores, então se deveria, a princípio, observar uma variação no *gap* quando esses nanotubos são comparados. Porém, não se observa nada muito diferente nesses nanotubos.

O *gap* dos nanotubos aumenta quando é aumentada a largura das faixas de BN. Porém observa-se que esse crescimento possui algumas descontinuidades como pode ser observado na Figura 13, que mostra que, para uma determinada largura de faixa (nanotubo (8,0) 12 BN), o *gap* do nanotubo é menor que o anterior, com largura de faixa menor. Essa descontinuidade é observada também nos seguintes nanotubos e larguras de faixas:

- (8,0) 12 BN
- (10,0) 10 BN e 16 BN
- (12,0) 8BN, 14 BN e 20 BN
- (14,0) 12BN, 18 BN e 24 BN

A observação da descontinuidade no valor do *gap* para essas larguras de faixas de BN, porém, não pode ser observada no gráfico das excentricidades, sugerindo que não há nenhuma associação que possa ser feita entre a forma elipsoidal assumida dos nanotubos com as suas propriedades eletrônicas. As propriedades eletrônicas se devem, nos nanotubos *zig-zag*, apenas às larguras das faixas de BN, havendo poucas variações com o diâmetro dos mesmos (como para as descontinuidades no valor do

gap que aparece em larguras de faixas distintas em nanotubos de diâmetros diferentes).

Como apresentado na introdução, o estudo das propriedades eletrônicas dos nanotubos BC₂N mostrou que essas dependem do arranjo dos átomos que o constituem. No presente trabalho, porém, os nanotubos são formados por formas segregadas de BN e C, não sendo possível, assim, relacionar as propriedades com tal estudo, pois a situação é distinta.

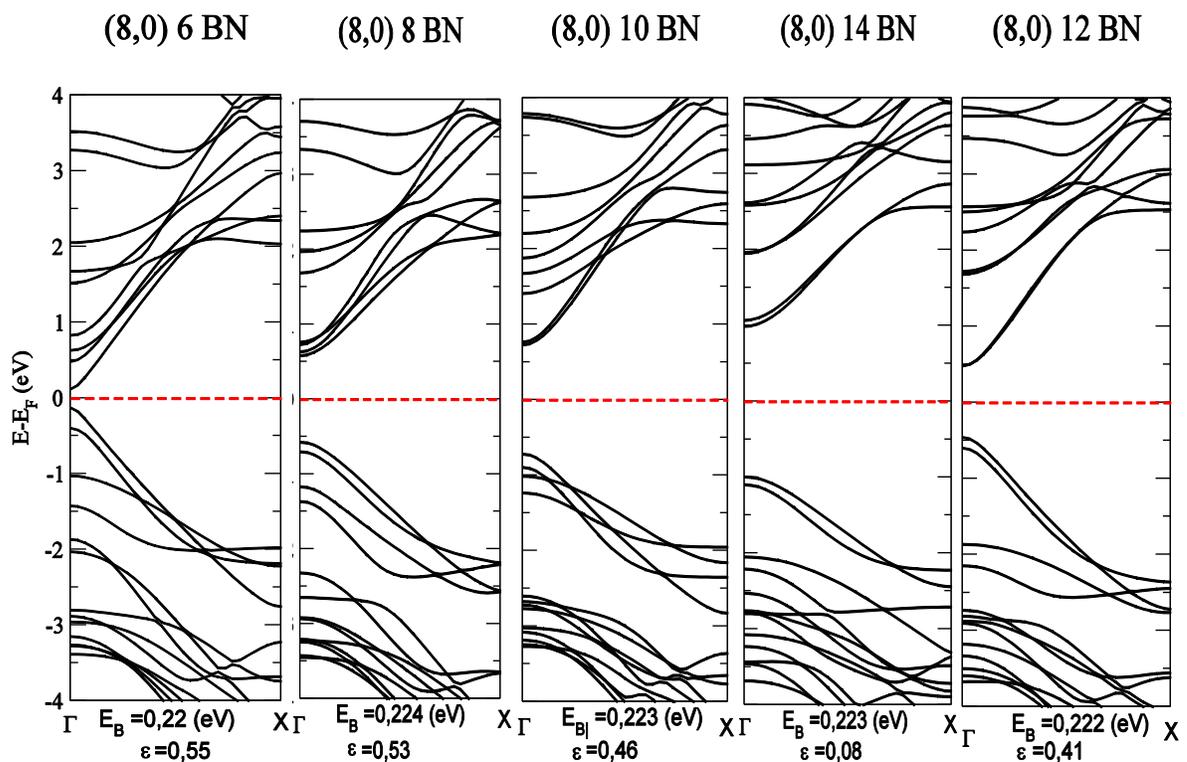


Figura 13 – Gráfico de bandas para nanotubos do tipo *zig-zag* (8,0) de diferentes larguras de faixas de BN. Em baixo, E_B é a energia de formação por átomo e ϵ é a excentricidade. A linha tracejada representa o nível de Fermi. Abaixo dessa está a banda de valência e acima a banda de condução

Os resultados corresponderam com as expectativas de encontrar propriedades eletrônicas intermediárias aos nanotubos C e BN. Com a variação da largura das faixas de BN pode-se obter diferentes valores de *gap*, até o valor limite de aproximadamente 2,2 eV., todos eles característicos de semicondutores.

4.4.2. Propriedades eletrônicas: nanotubos tipo *armchair*.

Todos os nanotubos de C tipo *armchair* são metálicos e todos os nanotubos *armchair* de BN são semicondutores. Quando, porém faixas de C e BN são dispostas de forma intercalada, espera-se um valor de *gap* intermediário.

Para os nanotubos *armchair* comprova-se que dessas estruturas resultam propriedades eletrônicas intermediárias, sendo que essas, por sua vez, dependem da largura das faixas de BN, não havendo, porém, grandes mudanças em relação ao diâmetro do nanotubo, exceto para os nanotubos (6,6) e (8,8) que apresentam somente características semicondutoras. Os demais nanotubos analisados apresentam tanto características metálicas quanto semicondutoras e isso é determinado pela largura das faixas de BN.

Observa-se que esses nanotubos são semicondutores apenas a partir de uma determinada largura de faixa. Os demais nanotubos são metálicos até uma determinada largura de faixa de BN

- (10,10) de 6 BN até a faixa 10 BN
- (12,12) de 6 BN até a faixa 14 BN
- (14,14) de 6 BN até a faixa 18 BN

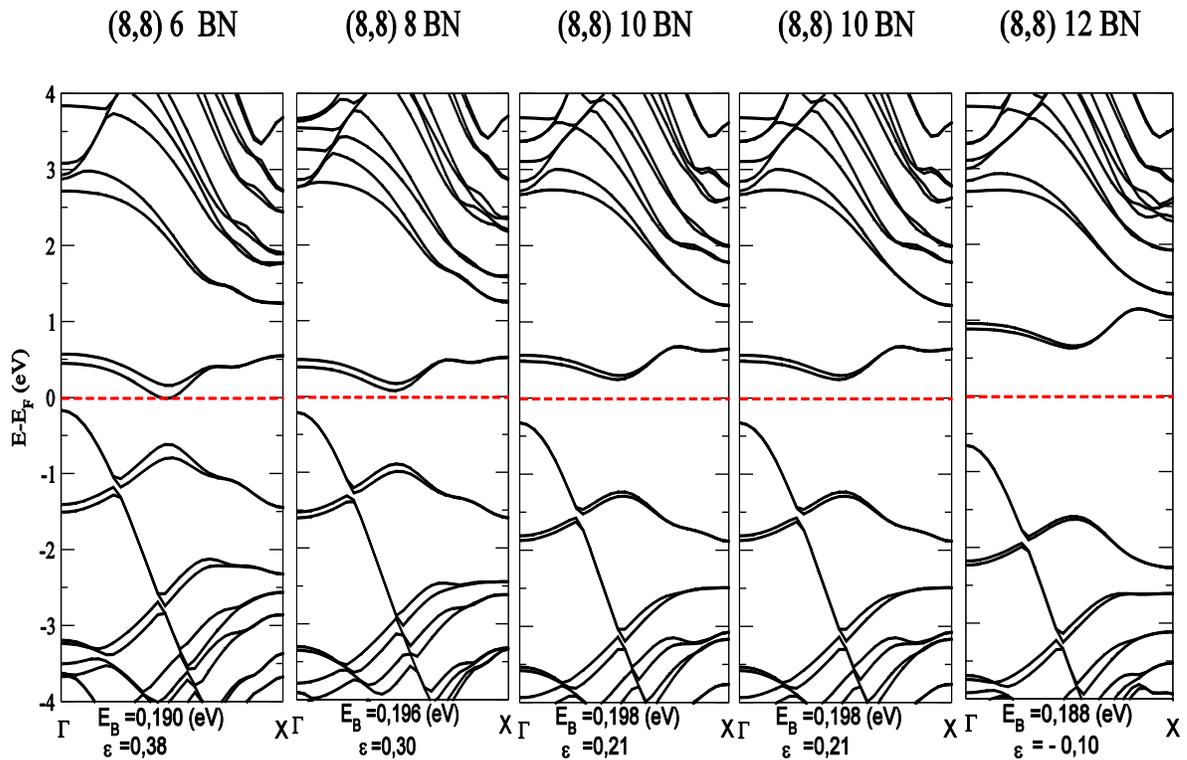


Figura 14 - Gráfico de bandas para o nanotubo (8,8) tipo *armchair* para diferentes larguras de BN. A linha tracejada representa o nível de Fermi. Observa-se um aumento de *gap* com o aumento da largura das faixas de BN. Este nanotubo é semicondutor para todas as larguras de faixas de BN.

A partir dessas larguras de faixas de BN, porém, esses nanotubos passam a ser semicondutores e aumentam o *gap* com o aumento da largura das faixas de BN, como pode ser observado na Figura 14 chegando, no máximo a ter um *gap* de 2,7 eV (aproximadamente, para o nanotubo (14,14)).

Analisando-se os gráficos da excentricidade, energia de formação e bandas, observa-se que não há nenhuma relação entre esses que possa talvez explicar as formas variadas assumidas pelos nanotubos: o valor do *gap* aumenta com o aumento das faixas de BN, enquanto a excentricidade se relaciona de forma bastante variada com o aumento da largura das faixas de BN. Isso sugere que as propriedades eletrônicas não possuem uma colaboração (se existir) importante nas propriedades estruturais. O contrário, porém não se pode afirmar, pois até então não se sabe o quanto a forma elipsoidal dos nanotubos altera a largura do seu *gap*, pois isso exigiria que os mesmos nanotubos fossem analisados antes da relaxação (secção reta circular)

e comparados com os anteriores e também o uso de um método que forneça um valor de *gap* com maior precisão, já que a imprecisão da DFT pode chegar até 50 % como é bem conhecido na literatura (KOHANOF, 2006). Os resultados sobre a estrutura de bandas apresentados aqui, no entanto mostram apenas uma tendência.

4.5. Possíveis justificativas para a variação da excentricidade com a largura das faixas de BN e C

A grande diversidade de descrições para a relação entre a excentricidade e a largura das faixas de BN e C, sugere que há diferentes fatores que contribuem para a forma elipsoidal assumida pelos nanotubos $B_xC_yN_z$ e que portanto, não há uma explicação simples para tal. No entanto, apresenta-se aqui possíveis justificativas para a forma elipsoidal assumida pelos nanotubos e a interessante relação existente entre a excentricidade e a largura das faixas de BN e C.

A primeira justificativa está baseada na diferença existente entre a energia de formação dos nanotubos de C e os nanotubos BN, separadamente. Estudos mostram (BLASE; CHACHAM, 2009) que a energia de formação dos nanotubos de C é sempre maior do que a energia de formação dos nanotubos de BN. Isso significa que a formação de um nanotubo de BN é mais favorável (energeticamente) do que a formação de nanotubos de C. Isso, por sua vez, pode ser compreendido da seguinte forma: é necessário transferir maior energia na forma de trabalho para enrolar uma folha hexagonal de C do que de BN para formar um nanotubo de mesma quiralidade, ou seja, é necessário exercer uma força de módulo maior para enrolar um nanotubo de C do que de BN.

Isso foi explicado também por (MACHADO; KAR; PIQUINI, 2011) considerando-se as diferenças nas energias necessárias para se enrolar folhas de C e BN na forma de nanotubos. Os nanotubos reduzirão a energia total mudando-se a seção transversal de circular para elipsoidal. Nesse processo há uma menor curvatura em C do que em

BN, pois a energia necessária para enrolar-se nanotubos de C é maior do que aquela para nanotubos de BN.

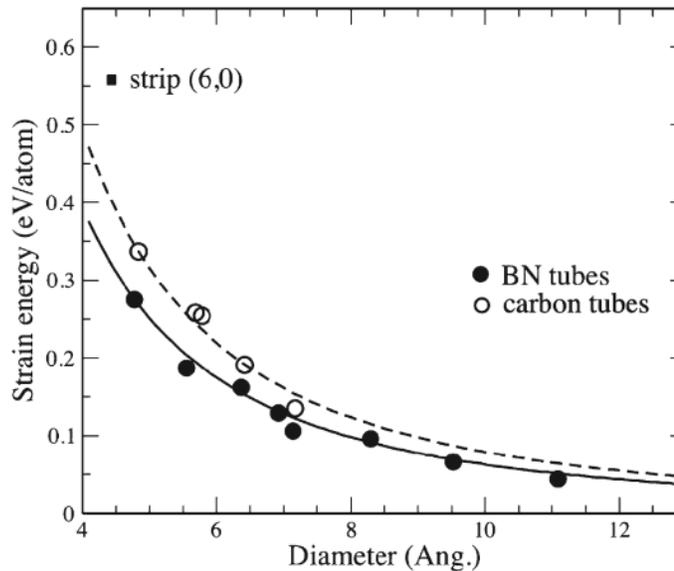


Figura 15 – a energia de formação dos nanotubos de C é maior que a dos nanotubos de BN.
 FONTE: BLASE;, CHACHAM, 2009.

Existe também uma diferença na energia de enrolamento de uma faixa estreita e uma faixa larga de carbono ou BN hexagonal. Estudos de Blase e Chacham (2009) mostram que a energia de formação de nanotubos de pequeno diâmetro é muito maior do que a energia de formação de nanotubos de diâmetro grande, como também pode ser visualizada na Figura 15.

Os nanotubos analisados aqui apresentam diferentes larguras de faixas de BN e de C. Considerando ainda a diferença de energia de formação dos nanotubos de BN e C, pode-se de aí extrair uma grande variedade de situações quando esses dois fatores são levados em conta de forma combinada no sentido da relaxação da estrutura.

É preciso também considerar que há uma diferença no diâmetro dos nanotubos tipo *zig-zag* e *armchair*, sendo os últimos maiores devido a diferença no vetor quiral. Quando se compara esses nanotubos, está se comparando nanotubos de diferentes diâmetros, além de uma diferença estrutural que pode ser observada na Figura 2 que

pode explicar as diferenças expressivas observadas nos gráficos *zig-zag* e *armchair*. Propriedades magnéticas dos nanotubos podem também ser importantes na forma assumida pelos nanotubos e tal hipótese necessitaria ser investigada.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os teoremas de Hohenberg Kohn são a base da Teoria do Funcional da Densidade e tornam o problema de muitos corpos juntamente com a teoria do pseudopotencial e a aproximação de Born-Oppenheimer muito mais simples, já que os observáveis em questão são escritos como funcionais da densidade de partícula (equações de KS) e também pelo fato de apenas elétrons de valência serem considerados no cálculo (teoria do pseudopotencial). Para a energia de troca e correlação não se tem uma forma exata sendo por isso necessária uma aproximação (LDA ou GGA). O método iterativo para a solução das equações de KS é o método autoconsistente sendo esse utilizado pelo código computacional SIESTA, que permitiu a obtenção das estruturas dos nanotubos relaxados para a determinação de suas excentricidades, para que essas pudessem ser posteriormente relacionadas com a largura das faixas de BN. Tal análise mostrou que a excentricidade dos nanotubos varia de forma bastante diversa com a largura das faixas de BN, inclusive dentro de um mesmo tipo de nanotubo (*zig-zag* ou *armchair*). Por esse motivo, a explicação mostrou-se não ser simples, dado o fato de que muitos fatores estão envolvidos e que influenciam na forma assumida pela estrutura no processo de minimização da energia do sistema.

Como se esperava inicialmente, os nanotubos compostos por diferentes larguras de faixas de BN constituem uma engenharia de *gap*, dado o fato de que se pode obter *gaps* de variadas dimensões, dependendo da largura das faixas de BN. Obteve-se que os nanotubos mistos possuem propriedades intermediárias aos nanotubos de C e BN.

Observou-se também que nanotubos tipo *armchair*, são metálicos (exceto o (6,6) e (8,8)) até uma determinada largura de faixa de BN, e semicondutores a partir dessa, aumentando o *gap* com o aumento da largura das faixas de BN. Já os nanotubos tipo *zig-zag*, são todos semicondutores, sendo que o *gap* aumenta com o aumento da largura das faixas de BN, havendo, porém, uma descontinuidade em algumas larguras de faixas em que o *gap* diminui.

Na comparação do gráfico das bandas com o gráfico das excentricidades, não se pode encontrar nenhuma relação entre esses que pudesse explicar as diferentes

variações da excentricidade com a largura das faixas de BN, nem sequer uma explicação para a descontinuidade do aumento do *gap* com o aumento do valor da largura das faixas de BN.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCACER, Luis. Introdução a Química Quântica Computacional. IST Press Lisboa Portugal, 2007 324 p.

BACHELET, G.B.; HAMANN, D.R.; SCHLÜTER, M. Pseudopotentials that work: From H to Pu. Phys. Rev. B, v.26, n.8, p.4199-4228, 1982.

BARBOSA, Rafael. Estudo Teórico da Estabilidade e Propriedades Eletrônicas de Defeitos Nativos em Grafite BC₂N 2010, 43f. Trabalho de graduação em Física I (curso de Física Bacharelado) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

BLASE, X.; CHACHAM, H. Electronic properties of boron-nitride and boron carbonitride nanotubes and related heterojunctions" chapter in "B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures", Editora Yoke Khin Yap, 2009

BORN, M.; OPPENHEIMER, J.R. Annalender Physik Leipzig, v.84, p.457,1927.

CEPERLEY, D. M; ALDER, D. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, Physical Review Letters, v. 45, p. 566, 1980.

ENOUZ, S. et al. C-BN Patterned Single Walled Nanotubes Synthesized by Laser Vaporization. NanoLetters, v.7, p.1856,2007.

FERREIRA, Odair P. Nanotubos de Carbono: preparação e caracterização. 3003, 38 f. Qualificação de doutorado (Instituto de Química) – Universidade de Campinas, Campinas, 2003.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., v.136, p.B864-B871, 1964.

HARTREE, Proc. Cambridge Phil. Soc 24, 111 (1928)

INOVAÇÃO TECNOLÓGICA. NASA fabrica fibras de um dos materiais mais duros do mundo Disponível em: <www.inovacaotecnologica.com.br/>. Acesso em: 8 abr. 2011

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, p. 56, 1991.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, v. 363, p. 603, 1993.

KITTEL, CHARLES. **Introdução a Física do Estado Sólido**. Oitava Edição. 2006. p.144

KOHANOFF, Jorge. **Electronic structure calculations for solids and molecules - theory and computational methods** 400p 2006

KOHN, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, v.71, n.5, p. 1253, 1999.

KOHN, W.; SHAM, L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, p. A133, 1965.

MACHADO, M; KAR, T.; PIQUINI, P. The influence of the stacking orientation of C and BN stripes in the structure, energetics, and electronic properties of BC₂N nanotubes. *Nanotechnology*, v. 22, p. 205706, 2011.

PALANDI, J. Introdução ao método do funcional da densidade. 2004. 34f. Monografia (Exame de qualificação para doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2004.

PAN, Hui; FENG, YUAN, P.; LIN, J. Ab initio study of single-wall BC₂N nanotubes. *Physical Review B* 74 045409, 2006

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. *Phys. Rev.* B23,50 48 (1981).

PERDEW, J.P.; BURKE, S.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 77, p. 3865, 1996.

RIGO, Vagner. A. Estudo das propriedades térmicas de nanofios de silício. 2006. 81f. Dissertação (Mestrado em Física Bacharelado) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

ROSSATO, Jussane Estabilidade e Propriedades Eletrônicas em Nanotubos de BC_2N . 2009. 122f. Tese de doutorado (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

RUBIO, A.; CORKILL, J.L.; COHEN, M.L. Theory of graphitic Boron nitride nanotubes. Phys. Rev. B, v. 49, p. 5081, 1994.

RUPP, Caroline J. Estudo Teórico da Interação de Oxigênio com Nanotubos de BC_2N . 2011. 125 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

SILVA, Leandro B. Estudo de primeiros princípios da interação de monóxido de Carbono com nanotubos de Carbono semicondutores. 2004, 83f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2004

UNIVERSIDADE DE CAMPINAS. Laboratório de Química do Estado Sólido. Dessalinização: a nanotecnologia oferece método rápido e eficiente para transformar a água do mar em água doce. Disponível em: <<http://lqes.iqm.unicamp.br/>>. Acesso em: 8 abr. 2011

WENG-SIEH, Z. et al. Synthesis of $B_xC_yN_z$ nanotubules. Physical Review B, v. 51, p. 11229, 1995.

WRASSE, Ernesto. O. Estudo de primeiros princípios de defeitos nativos de monóxido de berílio. 2009. 100 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.