

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ESTABILIDADE E PROPRIEDADES
ELETRÔNICAS EM NANOTUBOS DE BC_2N

TESE DE DOUTORADO

Jussane Rossato

Santa Maria, RS, Brasil

2009

**ESTABILIDADE E PROPRIEDADES
ELETRÔNICAS EM NANOTUBOS DE BC₂N**

por

Jussane Rossato

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em 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 **Doutor em Física.**

Orientador: Rogério J. Baierle

Santa Maria, RS, Brasil

2009

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado

**ESTABILIDADE E PROPRIEDADES ELETRÔNICAS
EM NANOTUBOS DE BC₂N**

elaborada por
Jussane Rossato

como requisito parcial para a obtenção do grau de
Doutor em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:

Rogério J. Baierle, Dr.(Presidente/Orientador)

Roberto Hiroki Miwa, Dr. (UFU)

Fernanda Chiarello Stedile, Dr^a. (UFRGS)

Cássio Stein Moura, Dr. (PUC-RS)

Robert Alan Burrow, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 27 de abril de 2009.

Dedico esta tese aos meus pais e ao Mateus, cujo carinho e dedicação foram importantes na minha formação pessoal e profissional.

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta tese.

- Ao professor Rogério Baierle, pela orientação na construção desta tese, paciência e disponibilidade sempre;
- A todos os professores que contribuíram na minha formação profissional, em especial ao prof. Celso A. M. da Silva;
- Aos meus amigos e colegas do Laboratório de Estrutura Eletrônica dos Materiais: Caroline, Cláudia, Daniela, Eduardo, Ernesto, Jeferson, Jonas, Marcio, Mauricio, Rafael (Tatão), Renata, Vagner e Vivian pelo nosso bom relacionamento durante esses anos;
- Aos meus pais, Moacir e Justina e aos meus irmãos Marcio e Viviane que sempre estiveram presentes em todas as etapas de minha vida;
- Ao meu esposo, Mateus Granada pelo constante estímulo, carinho e paciência a que sempre esteve presente;
- Aos funcionários do Programa de Pós-Graduação em Física, Saionara e Carlos, pelo atendimento sempre prestativo e dedicação;
- À Universidade Federal de Santa Maria pelo espaço e oportunidade;
- À CAPES, pelo apoio financeiro durante todo o doutorado;
- Ao CENAPAD-SP, pelo suporte técnico para a realização dos cálculos;
- À Deus por tudo;

Meu muito obrigada a todos!

RESUMO

Tese de Doutorado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

ESTABILIDADE E PROPRIEDADES ELETRÔNICAS EM NANOTUBOS DE BC₂N

AUTORA: JUSSANE ROSSATO

ORIENTADOR: ROGÉRIO J. BAIERLE

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 27 de abril de 2009.

Neste trabalho foram utilizados cálculos de primeiros princípios dentro da teoria do funcional da densidade (DFT) e pseudopotencial de norma conservada para estudarmos as propriedades estruturais e eletrônicas de antissítios e vacâncias em nanotubos de BC₂N. Investigamos esses defeitos em dois nanotubos com diferentes quiralidades e diâmetros; no nanotubo *zigzag* (4,0) com diâmetro de 6,54 Å e no nanotubo *armchair* (3,3) com diâmetro de 8,34 Å. Encontramos que os átomos de boro e nitrogênio ocupando sítios de carbono (B_{CI} e N_{CI}) possuem as mais baixas energias de formação, mostrando que esses antissítios são energeticamente favoráveis para estarem presentes em condições apropriadas de crescimento. Esses dois defeitos apresentam propriedades aceitadoras e doadoras, sugerindo a possibilidade de formação de defeitos induzidos do tipo *p* e do tipo *n* em nanotubos de BC₂N. Igualmente foi observado que átomos de C em sítios de B e N (C_B e C_N), apresentam propriedades do tipo *p* e do tipo *n*, e possuem baixas energias de formação .

Os antissítios, B_{CI}, N_{CI}, B_N e N_B, os quais originam ligações do tipo B-B e N-N, que não são encontrados em nanotubos de BC₂N livres de defeitos possuem altas energias de formação e introduzem níveis profundos na banda proibida.

Vacâncias são em geral defeitos energeticamente menos favoráveis que os antissítios, ou seja, possuem energia de formação mais alta. Quando a vacância é formada, uma forte reconstrução ocorre, resultando em um átomo com uma ligação pendente (coordenação dois). Este átomo em geral introduz um nível profundo na banda proibida, modificando

as propriedades dos nanotubos e com isso um momento magnético de spin localizado no átomo com ligação pendente pode ocorrer.

Além disso, estudamos a adsorção de hidrogênio atômico e molecular em nanotubos de BC_2N . Para a adsorção de hidrogênio atômico os resultados indicam que a energia de ligação e as propriedades eletrônicas são dependentes do sítio em que o H é adsorvido, ou seja, o H é adsorvido preferencialmente sobre os átomos de C da superfície do nanotubo. A energia de Fermi pode mover-se em direção ao topo da banda de valência ou ao fundo da banda de condução, dependendo do sítio onde o H é adsorvido e desta forma o sistema pode apresentar características aceitadoras ou doadoras. A adsorção de H sobre os nanotubos altera as propriedades destes materiais podendo até mesmo modificar o caráter semiconductor para metálico em alguns casos.

Também analisamos a adsorção de hidrogênio molecular em nanotubos de BC_2N com e sem defeitos. O principal interesse concentra-se no fato destas nanoestruturas serem possíveis candidatas na armazenagem de H_2 para o uso como fonte de energia limpa. O presente estudo mostra que o hidrogênio molecular é fisicamente adsorvido sobre a superfície dos nanotubos em ambas as quiralidades estudadas e a energia de ligação varia entre 100 e 150 meV, dependendo da aproximação usada para o termo de troca e correlação (LDA ou GGA). Quanto às propriedades eletrônicas, podemos perceber que as bandas de energias são praticamente inalteradas na presença da molécula de H_2 . Para o caso em que a molécula é adsorvida sobre os defeitos nos nanotubos de BC_2N , percebe-se que não ocorrem mudanças significativas nas energias de ligação quando compara-se com a adsorção da molécula de H_2 sobre os nanotubos sem defeitos.

Este trabalho apresenta que nanotubos de BCN podem em alguns casos possuir propriedades superiores aos nanotubos convencionais de carbono e nitreto de boro e estudos futuros com nanotubos de BCN poderão indicar novas propriedades e aplicações.

ABSTRACT

Doctorate Thesis
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

STABILITY AND ELECTRONIC PROPERTIES IN BC_2N NANOTUBES

AUTHOR: JUSSANE ROSSATO

ADVISOR: ROGÉRIO J. BAIERLE

Date and place: Santa Maria, april 27th 2009.

In this work, using ab-initio calculations within the density functional theory and norm conserving fully separable pseudopotentials, we have studied the structural and electronic properties of antisites and vacancies in BC_2N nanotubes. We investigated these defects in both nanotubes: the zigzag (4,0) and the armchair (3,3), which have 6.54 and 8.34 Å in diameter, respectively. We find that boron and nitrogen occupying nonequivalent carbon sites (B_{CII} and N_{CI}) in both tubes have the lowest formation energies, showing that they are energetically favorable to form under B-rich and N-rich growth conditions. They also exhibit acceptor and donor properties, suggesting the formation of defect-induced *p*-type and *n*-type BC_2N nanotubes. In addition, carbon at boron and nitrogen sites (C_B and C_N) also exhibit *p*-type and *n*-type properties, respectively, as well as low formation energies. However, B_{CI} , N_{CII} , B_N and N_B introduce B-B and N-N bonds that are not present in non defective BC_2N nanotubes. The defects have higher formation energies, rising deep electronic levels in the band gap.

Vacancies are less favorable defects with high formation energies as compared to the most stable antisites. Once a vacancy is formed, a strong reconstruction occurs, resulting in an undercoordinated atom which typically gives rise to deep levels in the band gap, changing the electronic properties of the nanotube. The adsorption of atomic and molecular hydrogen on boron carbonitride nanotubes, was also studied. The results present that the binding energy and electronic properties are dependent on the site where the H is adsorbed. The H atom is adsorbed preferentially on the C atom of the nanotube

surface. The Fermi energy can move in direction to the bottom of the conduction band or the top of the valence band, depending on the particular site where the H is adsorbed, leading the system to exhibit donor, acceptor or even metallic, character. The molecular H₂ adsorption was studied using both the LDA and GGA approximations. The main interest resides in the fact that the nanostructures systems are candidates to store molecular hydrogen efficiently and in a safe way to work as an energy storage medium.

Our results show that the H₂ molecule is physisorbed on the BC₂N tube surface with binding energies from 100 to 150 meV, depending on the tube chirality, diameter and the particular site for the physisorption. These energies are near to the range to work as a hydrogen storage medium.

This work shows that the BCN nanotubes can exhibit new properties that are not present in the conventional carbon and boron nitride nanotubes and are candidates to be used in nanodevices.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Introdução à química do carbono	20
1.2	Novas Formas do Carbono	21
1.2.1	Compostos do tipo $B_xC_yN_z$	23
1.2.2	Estruturas cristalinas do BN e do BCN	25
1.3	Técnicas de produção dos nanotubos	28
1.4	Nanotubos de Carbono	30
1.5	Nanotubos de BCN	33
1.6	Armazenagem de hidrogênio	36
2	METODOLOGIA	40
2.1	A Aproximação de Born-Oppenheimer	41
2.2	A Teoria do Funcional da Densidade	43
2.2.1	Introdução	43
2.2.2	Os Teoremas de Hohenberg e Kohn	43
2.2.3	O formalismo de Kohn-Sham	47
2.2.4	Aproximação para o funcional de troca-correlação	51
2.3	A Teoria de Pseudopotenciais	52
2.4	Combinação Linear de Orbitais Atômicos	55
2.5	Implementação do Método	57
2.6	Programa SIESTA	59

3	DEFEITOS NATIVOS EM NANOTUBOS DE BC₂N	61
3.1	Procedimento dos Cálculos	61
3.2	Nanotubos de BC ₂ N: Estabilidade e Propriedades Eletrônicas	63
3.3	Antissítios em nanotubos de BC ₂ N	71
3.3.1	Estabilidade	73
3.3.2	Propriedades Eletrônicas	74
3.4	Vacâncias em nanotubo de BC ₂ N	82
4	ADSORÇÃO DE HIDROGÊNIO EM NANOTUBOS DE BC₂N	90
4.1	Metodologia	91
4.2	Adsorção de hidrogênio em nanotubos de BC ₂ N	92
4.2.1	Análise estrutural e cálculo de energias de ligação	92
4.2.2	Estrutura Eletrônica	95
4.3	Adsorção da molécula de H ₂ em nanotubos de BC ₂ N	102
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	108
5.1	Perspectivas Futuras	111

LISTA DE FIGURAS

1.1	Três modelos estruturais para a camada de BC_2N . Em cada caso a célula unitária mostrada contém 8 átomos. Também é mostrado a zona de Brillouin correspondente a camada de BC_2N . Figura extraída da referência [18].	24
1.2	Duas visões diferentes da estrutura gráfica de BC_2N , em (a) vista lateral e em (b) visto na direção z, sendo que os planos são crescidos na direção x-y. Os átomos de B são representados por esferas azuis, os átomos de N são representados por esferas vermelhas e os átomos de C são representados por esferas cinzas.	27
1.3	Representação esquemática da formação dos nanotubos de carbono. (a) folha de grafeno, (b) e (c) folha de grafeno enrolando e (d) nanotubo de carbono formado.	31
1.4	Rede hexagonal não enrolada de um nanotubo de carbono.	32
1.5	Diferentes estruturas geométricas de SWNT: <i>armchair</i> , <i>zigzag</i> e quiral.	33
2.1	Comparação entre a pseudofunção de onda e a função de onda real.	53
3.1	Geometria do nanotubo de BC_2N (4,0), considerando as três estruturas mais estáveis. (a) Tipo I, (b) Tipo II e (c) Tipo III. Os átomos vermelhos são N, os azuis são B e os átomos cinzas são C.	66
3.2	Representação da folha de BC_2N usada como célula unitária em (a) e zona de Brillouin correspondente em (b).	67

3.3	Estruturas de banda das camadas de grafite em (a), de BN em (b) e de BC ₂ N em (c).	68
3.4	Estruturas de banda dos nanotubos de BC ₂ N do tipo II. Em (a) e (b) nanotubo <i>zigzag</i> (4,0) com bases DZ e DZP, respectivamente. Em (c) e (d) nanotubo <i>armchair</i> (3,3) com bases DZ e DZP, respectivamente. A linha tracejada em vermelho indica o nível de Fermi.	68
3.5	Densidade de carga do topo da banda de valência (em verde) para os tubos <i>zigzag</i> em (a) e <i>armchair</i> em (b). A curva de nível usada para o tubo (4,0) e (3,3) foi de 0,003756 eV/Å ³ e 0,002608 eV/Å ³ , respectivamente. Átomo de C são representados por esferas cinzas, N por esferas vermelhas e B por esferas azuis.	69
3.6	Densidade de carga (em verde) do fundo da banda de condução para os tubos <i>zigzag</i> em (a) e <i>armchair</i> em (b). A curva de nível usada para o tubo (4,0) e (3,3) foi de 0,003756 eV/Å ³ e 0,002608 eV/Å ³ , respectivamente. . .	70
3.7	Densidade de Estados Eletrônicos Projetada (PDOS) para o nanotubo de BC ₂ N (4,0).	70
3.8	Densidade de Estados Eletrônicos (DOS) para o nanotubos de BC ₂ N (4,0).	71
3.9	Ilustração da formação de novas ligações quando antissítios estão presentes em nanotubos de BC ₂ N do tipo II.	72
3.10	Estrutura de bandas para os antissítios B_{CII} , N_{CI} , C_B e C_N no nanotubos <i>zigzag</i> e <i>armchair</i>	76
3.11	Densidade de Estados Eletrônicos Projetada (PDOS) para o nanotubo de BC ₂ N <i>armchair</i> (3,3) com o antissítio C_B . A parte hachurada representa a contribuição dos átomos de C (C_I e C_{II}) longe do defeito.	77
3.12	Densidade de Estados (DOS) para o nanotubo de BC ₂ N <i>armchair</i> (3,3) com o antissítio C_B . A linha pontilhada representa a DOS do sistema sem defeito enquanto a linha continua representa a DOS do sistema com defeito.	77
3.13	Estrutura de bandas para os antissítios B_{CI} , N_{CII} , B_N e N_B nos nanotubos <i>zigzag</i> e <i>armchair</i> . As linhas pontilhadas indicam que a estrutura de banda é para os níveis de energias com spin <i>down</i> enquanto que as linhas contínuas indicam que a estrutura de banda é para os níveis de energias com spin <i>up</i>	78

3.14	Densidade de Estados Eletrônicos Projetada (PDOS) para o nanotubo de BC_2N <i>armchair</i> (3,3) com o antissítio B_{CI} . A parte hachurada representa a contribuição dos átomos de C (C_I e C_{II}) longe do defeito, a linha preta representa a contribuição do defeito (B_{CI}), a linha verde representa a contribuição do átomo de B e a linha azul representa a contribuição do átomo de C.	79
3.15	Densidade de Estados (DOS) para o nanotubo de BC_2N <i>armchair</i> (3,3) com o antissítio B_{CI} . A linha pontilhada representa a DOS do sistema sem defeito enquanto a linha contínua representa a DOS do sistema com defeito. O nível de Fermi para o sistema com defeito esta indicado por uma linha vertical tracejada em energia igual a zero.	79
3.16	Representação da densidade de carga para o antissítio B_N para os nanotubos <i>zigzag</i> em (a) e <i>armchair</i> em (b). A densidade de carga esta localizada sobre o nível do defeito (nível mais baixo vazio). A curva de nível usado para o tubo (4,0) e (3,3) foi de $0,005408 \text{ eV}/\text{Å}^3$	80
3.17	Representação da densidade de carga para o antissítio N_B para os nanotubos <i>zigzag</i> em (a) e <i>armchair</i> em (b). A densidade de carga esta localizada sobre o nível do defeito (nível mais alto ocupado). A curva de nível usada para o tubo (4,0) e (3,3) foi de $0,01121 \text{ eV}/\text{Å}^3$ para ambos os tubos.	80
3.18	Estrutura de bandas para o antissítio C_N no tubo (4,0) em (a) com base DPZ e LDA e em (b) base DZP e GGA.	82
3.19	Geometrias ao redor das vacâncias de C_I e C_{II} para os nanotubos de BC_2N . Em (a) e (b) V_{CI} para os nanotubos <i>zigzag</i> (4,0) e <i>armchair</i> (3,3), respectivamente. Em (c) e (d) V_{CII} para os nanotubos (4,0) e (3,3), respectivamente.	85
3.20	Geometrias ao redor das vacâncias de B e N para os nanotubos de BC_2N . Em (a) V_B para o nanotubo <i>zigzag</i> (4,0), em (b) V_B para o nanotubo <i>armchair</i> (3,3) e em (c) e (d) V_N para os nanotubos (4,0) e (3,3), respectivamente.	86
3.21	Estruturas de banda para as vacâncias no nanotubo de BC_2N (3,3).	87
3.22	Estruturas de banda para as vacâncias no nanotubo de BC_2N (4,0).	88

3.23	Estruturas de banda para a vacância no nanotubo de BC ₂ N (4,0) em (a) com base DZP e LDA e em (b) com base DZP e GGA.	89
4.1	Estruturas geométricas finais da adsorção do H sobre os quatro sítios atômicos em (a) e (b) H sobre C _I e C _{II} e em (c) e (d) H sobre B e N, respectivamente no nanotubo <i>zigzag</i> (4,0).	93
4.2	Estrutura de bandas para o nanotubo de BC ₂ N <i>zigzag</i> (4,0) quando um átomo de H é adsorvido sobre os átomos C _I , C _{II} , N e B.	96
4.3	Estrutura de bandas para o nanotubo de BC ₂ N <i>armchair</i> (3,3) quando um átomo de H é adsorvido sobre os átomos de C _I , C _{II} , N e B.	97
4.4	Estrutura de bandas para o nanotubo de BC ₂ N <i>zigzag</i> (4,0) quando um átomo de H é adsorvido sobre o átomo de C _I , em (a) a concentração de hidrogênio é de 1,56% (comprimento do tubo é de 8,74 Å); em (b) a concentração de hidrogênio é de 0,78% (comprimento do tubo é de 17,49 Å) e em (c) a concentração de hidrogênio é de 0,52% (comprimento do tubo é 26,23 Å).	98
4.5	Densidade de carga quando um átomo de H é adsorvido sobre C _I e N em (a) e (b), e C _{II} e B em (c) e (d) no nanotubo <i>zigzag</i> (4,0). A curva de nível utilizada foi de 0,001810 eV/Å ³	99
4.6	Densidade de carga quando um átomo de H é adsorvido sobre C _I e N em (a) e (b), e C _{II} e B em (c) e (d) no nanotubo <i>armchair</i> (3,3). A curva de nível utilizada foi de 0,001810 eV/Å ³	100
4.7	Estruturas de banda para as configurações do tipo <i>n</i> , <i>p</i> e <i>na</i> . Em (a) temos H-C _I +HC _I com característica do tipo <i>n</i> , em (b) H-C _{II} +HB com característica do tipo <i>p</i> e em (c) H-C _I +H-C _{II} com característica do tipo <i>na</i>	102

LISTA DE TABELAS

1.1	Energias de coesão em eV por par de BC ₂ N, BN e C, para o diamante, c-BN e β-BC ₂ N.	28
3.1	Energias de formação para os antissítios nos nanotubos de BC ₂ N <i>zigzag</i> (4,0) e <i>armchair</i> (3,3) sob condições de crescimento rico em B ou rico em N.	73
3.2	Energias de formação para as vacâncias nos nanotubos de BC ₂ N <i>zigzag</i> (4,0) e <i>armchair</i> (3,3).	84
4.1	Energias de ligação em (eV) para a adsorção de hidrogênio atômico nos nanotubos de BC ₂ N <i>zigzag</i> (4,0) e <i>armchair</i> (3,3), d_H em (Å) é a distância entre H e o átomo do nanotubo hidrogenado e d_{tubo} é a distância que o átomo hidrogenado relaxa para fora da superfície do tubo (<i>radial bump</i>). Os valores das energias de ligação entre parênteses são as energias de ligação para o nanotubo <i>zigzag</i> (5,0).	93
4.2	Entalpias de formação em (eV) para as moléculas CH ₄ , CH ₃ , NH ₄ e NH ₃	94
4.3	Energias de ligação em (eV) para a adsorção do H sobre o nanotubo de BC ₂ N <i>zigzag</i> (4,0) com aproximações LDA e GGA.	95

4.4	Energias de ligação por átomo de hidrogênio quando dois átomos de H são adsorvidos sobre a superfície do nanotubo de BC ₂ N <i>zigzag</i> (4,0) e <i>armchair</i> (3,3). A última coluna representa a característica eletrônica do sistema. Os valores entre parênteses são os valores das energias de ligação por H adsorvido sobre a mesma configuração, entretanto em sítios distantes um do outro.	101
4.5	Energias de ligação (em meV) para a molécula de H ₂ adsorvida sobre a superfície dos nanotubos de BC ₂ N. A última coluna indica a distância (em Å) entre o tubo e o átomo de H mais próximo da molécula de H ₂	103
4.6	Distâncias de ligação (em Å) da molécula de H ₂	104
4.7	Energias de ligação em meV para a adsorção da molécula de H ₂ sobre os nanotubos de BC ₂ N <i>zigzag</i> (4,0) e <i>armchair</i> (3,3) na presença de antissítios e vacâncias.	106

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Em 1959, em uma palestra proferida na *American Physical Society* no Instituto de Tecnologia da Califórnia, o físico Richard Feynman, um dos mais renomados cientistas do século XX e vencedor do prêmio Nobel de física em 1965, sugeriu que os átomos poderiam ser organizados em estruturas com propriedades diferentes daquelas que são encontradas livremente na natureza, desde que as leis da natureza não fossem violadas. Com isso, materiais com propriedades inteiramente novas poderiam ser criados. Essa palestra é considerada o marco inicial da nanotecnologia.

Em sua palestra intitulada *There's plenty of room at the bottom* (há mais espaço lá embaixo), Feynman mostrou que não há razões físicas que impeçam a fabricação de dispositivos por meio de manipulação dos átomos individuais. Ele propôs ainda que essa manipulação não só era perfeitamente possível, como também inevitavelmente resultaria na fabricação de dispositivos úteis para todos os campos do conhecimento.

O termo nanotecnologia, surgiu apenas em 1974, quando um pesquisador da universidade de Tóquio, Nório Taniguchi, fez a distinção entre engenharia em escala micrométrica (no início da década de 1970, a microeletrônica moderna estava começando a dar seus primeiros passos em larga escala) e o novo campo da engenharia, em escala submicrométrica, que estava começando a emergir.

Avanços significativos em nanotecnologia iniciaram somente no início da década de 1980, quando instrumentos que permitem a nanomanipulação a nível atômico e mo-

lecular foram criados. Entre esses instrumentos os mais importantes são: microscópios de varredura por sonda (SPM), de varredura por tunelamento (STM), de campo próximo (NFM) e de força atômica (AFM).

Em 1985, os fulerenos foram descobertos por Kroto, Smalley e colaboradores [1], que receberam por isso o prêmio Nobel de química em 1996. O fulereno é uma molécula de alta simetria e pode ser descrito como uma esfera oca do estilo de uma bola de futebol composta por átomos de C formando pentágonos e hexágonos e o diâmetro desta esfera possuindo poucos nanômetros.

A síntese de estruturas moleculares de carbono na forma de fulerenos, incentivou a busca de outras estruturas fechadas de carbono, de maneira, que em 1991, Sumio Iijima [2], apresentou um novo tipo de estrutura finita de C, a qual chamou de nanotubos de carbono (NTC), devido à sua morfologia tubular com dimensões nanométricas. Os nanotubos de carbono são nanoestruturas cilíndricas com diâmetros da ordem de poucos nanômetros e comprimento que atualmente chega-se a ordem de metros.

Os nanotubos de carbono apresentam propriedades especiais devido à combinação de sua dimensionalidade, estrutura e topologia. A combinação básica do retículo do nanotubo são as ligações covalentes C-C, como nas camadas do grafite. Portanto, os nanotubos de carbono são caracterizados por uma hibridização do tipo sp^2 . Devido às suas características únicas, os NTC provocaram uma grande euforia nos pesquisadores que trabalham na área de química e física de materiais, o que é possível verificar pelo crescimento exponencial do número de publicações científicas anuais, relacionadas a tais nanoestruturas, desde sua descoberta.

Além dos nanotubos de carbono outros materiais na forma de tubos e compostos por elementos químicos além do C foram propostos teoricamente [3–6] e sintetizados experimentalmente [7–10]. Entre esses materiais encontram-se os nanotubos compostos por átomos de carbono (C), boro (B) e nitrogênio (N), que podem ser obtidos devido à similaridade estrutural entre o grafite e a rede hexagonal de nitreto de boro (BN) e o fato de que ambos os materiais podem formar estruturas tubulares. Estes compostos intermediários aos nanotubos de carbono e de BN são conhecidos na literatura por nanotubos do tipo $B_xC_yN_z$ [3]. Acredita-se que a estabilidade e as propriedades eletrônicas possam variar entre a homogeneidade dos nanotubos de carbono e a heterogeneidade dos nanotubos de nitreto de boro, dependendo da estequiometria.

Para a estrutura hexagonal (cristal e outras estruturas) composta por $B_xC_yN_z$, resultados teóricos e experimentais indicam que uma das estruturas mais estáveis seja a BC_2N portanto neste trabalho vamos estudar as propriedades eletrônicas e a estabilidade de defeitos nativos (defeitos que surgem espontaneamente com o crescimento dos nanotubos), como antissítios e vacâncias em nanotubos de BC_2N . Além disso, vamos estudar a potencialidade desses nanotubos no processo de adsorção e armazenagem de hidrogênio. O interesse em armazenar hidrogênio em nanoestruturas reside no fato do hidrogênio ser considerado como a principal fonte de energia limpa e renovável. A sua armazenagem de forma eficiente é um problema ainda não resolvido, mas acredita-se que as nanoestruturas do tipo tubulares possam ser uma fonte de armazenagem do material pois estas possuem uma grande área de superfície comparado com o volume (*bulk*).

Para uma melhor compreensão das propriedades dos nanotubos de BC_2N é interessante que, inicialmente, estudemos as propriedades dos nanotubos de carbono, o que será feito nas próximas seções.

1.1 Introdução à química do carbono

O átomo de carbono pertence aos elementos da coluna XIV da tabela periódica, com quatro elétrons na camada de valência que podem se organizar de maneiras diferentes para formar ligações covalentes dando origem assim às três hibridizações diferentes, sp^3 , sp^2 e sp . Dependendo da hibridização que o carbono apresenta as distâncias de ligação C-C são alteradas [11]. Estas diferentes hibridizações são responsáveis pelas diferentes estruturas formadas de carbono.

O carbono é um dos elementos químicos mais importantes da natureza e o que forma o maior número de estruturas distintas e complexas. Quando consideramos apenas ligações de carbono com outros átomos de carbono, o diamante e o grafite, compostos com geometrias e propriedades inteiramente distintas, são suas formas mais conhecidas.

Além disso é interessante ressaltar que o carbono é um dos elementos químicos constituinte da maioria das moléculas presentes nos seres vivos, compondo aminoácidos, proteínas, polissacarídeos, lipídeos, dentre outros.

1.2 Novas Formas do Carbono

O carbono pode ser encontrado em diversas formas alotrópicas, como amorfo, grafite, grafeno, diamante, fulerenos e nanotubos. A fase amorfa (presente na maioria dos carvões e na fuligem) é caracterizada pela desordem de longo alcance na estrutura cristalina. Por este motivo, os átomos não estão idealmente ligados quimicamente, fazendo desta uma estrutura energeticamente desfavorável em relação aos outros alótropos do carbono.

À pressão normal, o carbono adota a forma de grafite, uma das formas mais abundantes e estáveis do carbono. No grafite, a hibridização é sp^2 , na qual o átomo de carbono forma três ligações covalentes σ e uma ligação fraca π originada dos orbitais p perpendiculares ao plano. Isso faz com que o grafite possua uma estrutura de camadas, com distância entre os átomos de carbono mais próximos de 1,42 Å e uma distância entre as camadas de 3,5 Å. O grafite é extremamente rígido no plano (alta constante elástica) mas as camadas são facilmente separadas pois são mantidas apenas por forças do tipo van der Waals que é o nome dado à ligação tipo π .

O grafeno é um outro material que merece destaque, sua estrutura é bidimensional formada por um único plano de átomos de carbono com estrutura hexagonal, e está sendo motivo de estudo por vários pesquisadores [12]. Há aproximadamente 70 anos atrás, Landau e Peierls argumentaram que cristais bidimensionais (2D) seriam termodinamicamente instáveis, tendendo sempre a se deformar para formar estruturas mais estáveis como os nanotubos de carbono. Porém, em 2004, Novoselov e colaboradores [13] apresentaram que folhas de grafite (grafeno) são termodinamicamente estáveis, gerando um grande interesse na comunidade da matéria condensada devido às suas propriedades eletrônicas únicas que podem ser usadas como base para a eletrônica baseada no carbono.

As propriedades do grafeno, como resistência, elasticidade e ponto de ruptura, eram baseados em teorias e modelagens em computador. Isso porque era, muito difícil fabricar folhas de grafeno, por menores que sejam, totalmente livres de defeitos, para que suas propriedades possam ser verificadas sem nenhuma interferência.

Changgu Lee e colaboradores [14] contornaram a questão do tamanho criando amostras pequenas o suficiente para serem livres de defeitos. Eles "cataram" suas folhas de grafeno em amostras microscópicas de grafite, colocando-as sobre furos circulares feitos

em uma base de silício. O grafeno adere ao silício devido à atração entre seus átomos. O resultado é um furo microscópico tapado por uma membrana pura de grafeno.

A resistência dessa membrana foi testada por Changgu Lee e colaboradores [14] forçando para baixo o seu centro com a ajuda da ponta de diamante de um microscópio de força atômica. A pureza de cada membrana, medindo cerca de um micrômetro de diâmetro, permitiu que fossem testados a elasticidade e o ponto de ruptura. Foram coletados dados de 67 testes, feitos em 23 amostras de grafeno.

Ponomarenko e colaboradores [15] recentemente utilizaram o grafeno para fabricar o transistor mais fino do mundo. O transistor de grafeno mede dez átomos de carbono de comprimento. A espessura é a mesma do grafeno, ou seja, um único átomo. Um átomo de carbono mede 0,1 nanometro, o que significa que o transistor de grafeno tem 1 nanometro de comprimento. Os modernos chips possuem transistores de 32 nanometros.

Acredita-se ser inviável fabricar os atuais transistores em dimensões abaixo dos 10 nanometros. Nessa escala, todos os elementos semicondutores, inclusive o silício, oxidam, decompõem-se e migram de forma descontrolada sobre as superfícies, de forma parecida com a água jogada sobre uma superfície quente. Este é um dos motivos pelo qual o grafeno esta sendo motivo de estudos por vários grupos de pesquisas.

O diamante é uma das formas alotrópica do carbono, onde cada átomo forma quatro fortes ligações covalentes σ do tipo sp^3 e é rodeado por quatro vizinhos mais próximos ocupando os vértices de um tetraedro, o que dá ao diamante uma estrutura cúbica. Devido à natureza das ligações químicas entre os átomos de carbono e juntamente com o fato desta configuração estar localizada em um mínimo local profundo, o diamante apresenta extrema dureza e alta estabilidade. Possui propriedades isolantes, tendo um *gap* (diferença entre o estado de energia mais alto ocupado e o estado de energia mais baixo vazio) de 5,4 eV, às vezes também conhecido como um semicondutor com *gap* amplo, transparente e ótimo condutor térmico.

Os fulerenos, que têm esse nome em homenagem ao arquiteto Buckminster Fuller, são formados quando carbono vaporizado se condensa em uma atmosfera de gás inerte (hélio); a vaporização de carbono pode ser feita com lasers ou com arcos voltaicos usando eletrodos de grafite. Os átomos de carbono vaporizados são misturados ao hélio que se combinam para formar agregados moleculares que podem reunir alguns poucos átomos ou até centenas deles. O C_{60} , o mais conhecido dos fulerenos, possui simetria icosaédrica,

possuindo 20 anéis hexagonais e 12 pentagonais, similar a uma bola de futebol com 7 Å de diâmetro. Os fulerenos são moléculas ocas de carbono, formadas por uma superfície curva com ligações do tipo sp^2 .

À esta família também pertencem os nanotubos de carbono. De forma cilíndrica, osos, são materiais aproximadamente setenta mil vezes mais finos que o diâmetro de um fio de cabelo e invisíveis até para microscópios ópticos. Apesar disso, possuem a maior resistência mecânica dentre todos os materiais conhecidos (possuem um módulo de Young da ordem de 1,25 TPa), dificilmente quebram quando dobrados ou submetidos a altas pressões.

Similar ao carbono existem outros materiais (formas cúbicas e grafiticas) que podem cristalizar-se em diferentes formas alotrópicas, entre estes destacamos o nitreto de boro (BN) e os materiais híbridos compostos por carbono e BN, que são os materiais do tipo $B_xC_yN_z$. A seguir apresentaremos um pequeno relato sobre estes materiais.

1.2.1 Compostos do tipo $B_xC_yN_z$

A similaridade estrutural entre o grafite e o BN na fase hexagonal juntamente com o fato de que ambos os materiais podem formar estruturas tubulares motivou a síntese de ligas entre esses dois materiais. Enquanto o grafite apresenta característica semimetálicas o BN na fase hexagonal é um isolante com *gap* de energia da ordem de 5,8 eV [16]. Compostos envolvendo C e BN foram teoricamente postulados para terem uma estrutura de bandas intermediária entre esses dois compostos. O primeiro a sintetizar esse tipo de estrutura foi Badzian [17], utilizando a técnica de deposição química a vapor (*chemical vapor deposition-CVD*), usando como materiais primários BCl_3 , CCl_4 , N_2 e H_2 , obtendo um composto BN-grafite, assumindo que este teria a fórmula $(BN)_x C_{1-x}$.

A vantagem prática de utilizar um tubo do tipo $B_xC_yN_z$ se deve à facilidade de controlar as suas propriedades eletrônicas, que dependem apenas da sua composição. Enquanto que no caso dos tubos de grafite e BN é difícil controlar essas mesmas propriedades, pois o tubo de grafite possui um *gap* que depende da quiralidade e do diâmetro, por outro lado o tubo de BN possui um *gap* grande sendo que isso restringe a aplicação na área tecnológica.

A partir destes estudos, vários compostos semelhantes foram sintetizados e vem

sendo motivo de estudo. Um dos compostos BCN com maior estabilidade apresentada foi o BC_2N , sintetizado pela técnica de CVD, utilizando como materiais primários o BCl_3 e o CH_3CN . Este composto apresenta um *gap* intermediário ao do grafite e do BN, em torno de 1,6 eV, o que o caracteriza como um semicondutor. Outra vantagem é que ele apresenta geometria anisotrópica, ou seja, por ser um composto ternário, o plano hexagonal de BC_2N possui diversas maneiras para formar um tubo quando comparado com os planos de grafite e BN.

Amy Y. Liu e colaboradores [18] sugeriram três tipos de estruturas diferentes para a camada de BC_2N , chamados de estruturas do tipo I, II e III, (Figura 1.1).

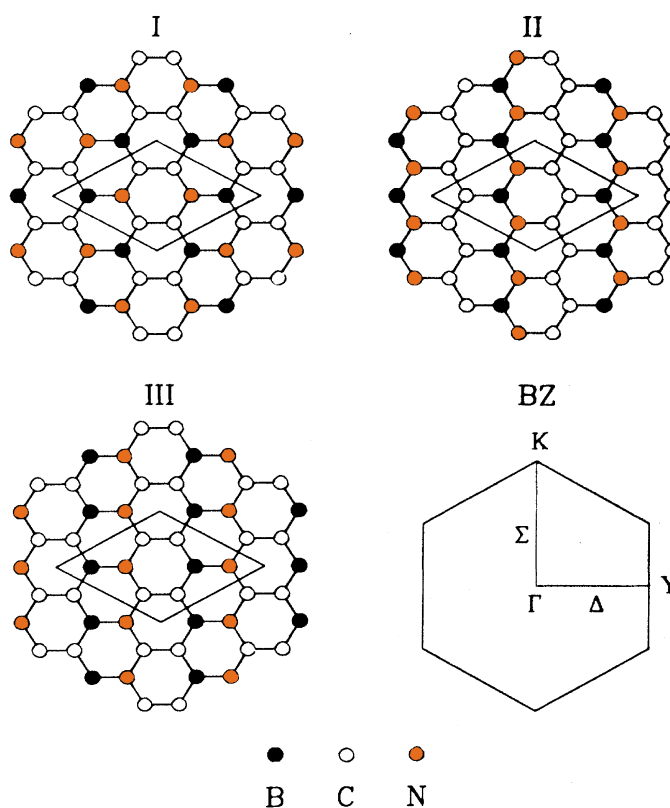


Figura 1.1: Três modelos estruturais para a camada de BC_2N . Em cada caso a célula unitária mostrada contém 8 átomos. Também é mostrado a zona de Brillouin correspondente a camada de BC_2N . Figura extraída da referência [18].

No tipo I, cada átomo de C está ligado a um outro átomo de C, a um átomo de B e a um átomo de N, enquanto que cada átomo de B (N) está ligado a dois átomos de C e a um átomo de N (B). No tipo II, cada átomo de C está ligado a outros dois átomos de C, e a um átomo de B ou a um de N. Já cada átomo de B (N) está ligado a dois átomos

de N (B) e a um átomo de C. No tipo III cada átomo de C se liga a um outro átomo de C, e a dois átomos de B ou a dois átomos de N, e cada B (N) se liga a dois átomos de C e a um átomo de N (B), como pode ser observado na Figura 1.1. Nesta figura também é apresentado a ilustração da zona de Brillouin da folha da BC_2N .

Em 1994, Miyamoto e colaboradores [3] mostraram que os nanotubos de BC_2N (2,2) tipo I são metálicos enquanto os nanotubos de BC_2N (2,2) tipo II são semicondutores. De modo análogo aos nanotubos de carbono é esperado que os nanotubos de BC_2N do tipo I possam ser metálicos ou semicondutores, dependendo do diâmetro e da quiralidade. Por outro lado espera-se que os nanotubos de BC_2N do tipo II similar aos nanotubos de BN sejam semicondutores. Resultados teóricos [3, 18] mostram que tanto os planos como os nanotubos de BC_2N do tipo II apresentam uma maior estabilidade que aqueles do tipo I ou III. A origem da maior estabilidade dos tubos e dos planos tipo II está associada com a maximização do número de vizinhos C-C e B-N que são as ligações químicas mais fortes entre os átomos de C, B e N. Além das formas planares, os materiais híbridos formados por C e BN (BCN) apresentam-se em duas formas cristalinas: cúbica e grafítica. Já a estrutura do nitreto de boro existe em quatro formas cristalinas: hexagonal, cúbica, romboédrica e na forma wurtzita existindo ainda uma quinta forma chamada de turbostática que é observada em regiões de transição entre uma fase e outra. A transição entre uma fase e outra foi estudado a recentemente por Guerini e Piquini [19].

Na próxima seção faremos uma descrição das estruturas cristalinas do nitreto de boro e do compostos formado por C e BN (BCN).

1.2.2 Estruturas cristalinas do BN e do BCN

A estrutura do nitreto do boro existe em pelo menos quatro fases estruturais distintas: hexagonal (h-BN), romboédrico, wurtzítico e cúbico [20]. As duas primeiras fases são compostas da ligação sp^2 e as outras, da ligação sp^3 . A fase h-BN tem estrutura similar à do grafite, e é estável, encontrada sob condições normais de temperatura e pressão. O h-BN, assim como seu composto análogo de carbono apresenta boa condutividade térmica. A fase cúbica (c-BN) tem estrutura similar à do diamante e pode ser sintetizada em laboratório sob condições extremas de pressão e temperatura através de técnicas como a vaporização a laser, deposição química a vapor, evaporação por feixe iônico, etc. A

dureza do c-BN só é superada pela do diamante. Em altas temperaturas e pressão a forma hexagonal (h-BN) transforma-se em uma estrutura wurtzita (w-BN).

A busca por novos materiais que apresentassem dureza similar ao diamante, fez com que Mattesini e colaboradores [21] substituíssem alguns átomos de C da estrutura do diamante por átomos de B e N nas duas diferentes formas cristalinas: cúbica e hexagonal. A escolha por átomos de B e N é devido ao número de elétrons e o raio de covalência destes átomos ser similar ao C e também pelo fato do nitreto de boro cúbico apresentar dureza semelhante ao diamante. O número de átomos de C foi fixado de modo a obter fases heterodiamantes de BC_2N e estrutura eletrônica semelhante ao diamante.

Do ponto de vista das propriedades mecânicas, define-se a dureza do material pela resistência à deformação e isto está diretamente relacionado com os parâmetros tais como, pressão, temperatura, impurezas, defeitos, entre outros, sendo que estes parâmetros estão correlacionados com as propriedades físicas. Sendo assim, espera-se que o composto ternário de BC_2N apresente propriedades interessantes assim como o diamante e o nitreto de boro cúbico, tais como: dureza, alto ponto de fusão e um amplo *gap* de energia. Desta forma estes compostos formados por BC_2N poderão ter novas aplicabilidades eletrônicas e mecânicas.

Inicialmente a fase grafítica de BC_2N (g- BC_2N) foi sintetizada por Kouvetakis e colaboradores [22] usando a técnica de deposição química a vapor (CVD) com os materiais primários BCl_3 e CH_3CN . A fase cúbica de BC_2N também foi obtida por vários pesquisadores [23–25] a partir da fase grafítica de BC_2N usando altas pressões e temperaturas.

A propriedade mais importante que o BC_2N cúbico (β - BC_2N) apresenta é a alta dureza do material. Já, a estrutura de BC_2N na forma grafítica apresenta maior estabilidade, sendo a interação entre as camadas de BC_2N uma interação fraca. As estruturas grafíticas de BC_2N são mais estudadas pelo fato de originar estruturas planares, ou seja, nanotubos.

Pan e colaboradores [26] analisaram várias configurações diferentes para a estrutura de BC_2N grafítica, variando as posições iniciais dos átomos de tal forma que a configuração mais estável encontrada é aquela em que os átomos da segunda camada do BC_2N grafítico estão deslocados em direção ao centro de um hexágono formando fracas ligações B-N entre os planos do BC_2N . Isto pode ser observado na figura 1.2.

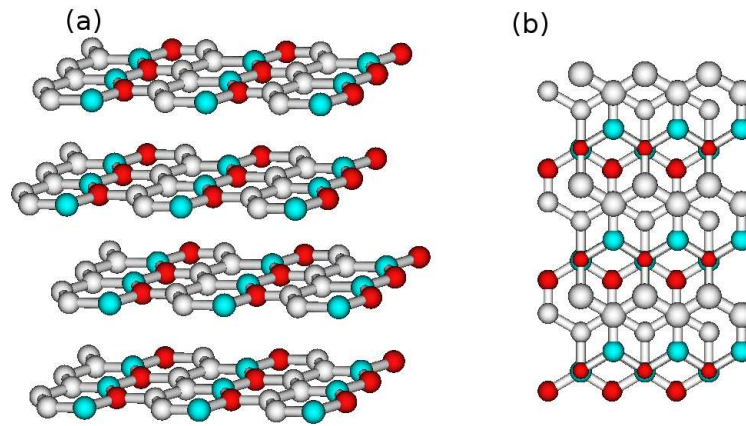


Figura 1.2: Duas visões diferentes da estrutura gráfica de BC_2N , em (a) vista lateral e em (b) visto na direção z , sendo que os planos são crescidos na direção x - y . Os átomos de B são representados por esferas azuis, os átomos de N são respresentados por esferas vermelhas e os átomos de C são representados por esferas cinzas.

Com relação à estrutura de BC_2N cúbica (β - BC_2N) Zhang e colaboradores [27] analisaram as energias de coesão do diamante, c -BN e β - BC_2N . A energia de coesão por unidade de BC_2N (4 átomos) quando comparada com a soma das energias de coesão por par do diamante e do c -BN apresenta um valor mais baixo. Indicando que as estruturas do diamante e do c -BN quando misturadas (formando estruturas do tipo BCN) deverão ser ligeiramente deformadas. Este efeito está diretamente ligado com a transferência de carga entre os átomos de C, B e N. Quando ocorre a mistura da estrutura do diamante com a estrutura do c -BN formando a nova estrutura β - BC_2N os átomos de C que estão ligados aos átomos de B atraem elétrons dos átomos da vizinhança, porém, quando os átomos de C estão ligados aos átomos de N estes doam elétrons para os átomos da vizinhança. Na tabela 1.1 temos as energias de coesão calculadas para os três materiais: diamante, c -BN e β - BC_2N , utilizando o método que vamos usar para estudar os nanotubos de BC_2N e junto compararmos com os resultados teóricos de Zhang e colaboradores [27] e resultados experimentais [28].

Também calculamos a energia de coesão para o g - BC_2N , sendo que neste caso a energia de coesão é da ordem de 13,65 eV, ou seja, esta estrutura é mais estável que a estrutura β - BC_2N (13,19 eV). Isto mostra que, similar ao C o BC_2N , existem em formas alotrópicas diferentes, sendo que a forma mais estável é a forma gráfica (hexagonal).

Além das formas planares e cristalinas os materiais compostos por C, B e N podem

Tabela 1.1: Energias de coesão em eV por par de BC_2N , BN e C, para o diamante, c-BN e $\beta\text{-BC}_2\text{N}$.

Estruturas	Energia de Coesão (Referência)		
Diamante	15,04 (nosso cálculo)	15,85 ([27])	14,7 ([28])
c-BN	13,08 (nosso cálculo)	14,39 ([27])	13,2 ([28])
$\beta\text{-BC}_2\text{N}$	13,19 (nosso cálculo)	14,25 ([27])	-

apresentar-se nas formas tubulares, assim como os nanotubos de carbono, os quais serão discutidos nas próximas seções.

Na próxima seção falaremos sobre as principais técnicas de produção dos nanotubos.

1.3 Técnicas de produção dos nanotubos

Existe uma variedade de técnicas para a obtenção de nanotubos, sendo que a caracterização é importante para o estudo das aplicações e propriedades dos nanotubos. Algumas técnicas mais importantes são: descarga por arco, remoção por laser e deposição química a vapor (CVD).

O método de descarga por arco, inicialmente utilizado para produzir fulerenos C_{60} , é o mais comum e possivelmente a forma mais fácil de se obter nanotubos, além de ser bem simples. Porém, este é um método que produz uma mistura complexa de compostos que necessitam de uma purificação posterior para separar os nanotubos da fuligem e do resíduo de metais catalíticos presentes no produto inicial.

O princípio deste método é baseado em uma descarga por arco elétrico, gerada entre dois eletrodos cilíndricos de grafite de 6-12 mm de diâmetro tipicamente, colocados na posição horizontal ou vertical em uma câmara resfriada a água, geralmente contendo um gás inerte, como o hélio ou argônio, a baixa pressão (menor do que a pressão atmosférica).

Os dois eletrodos de grafite (catodo e anodo) são mantidos a uma distância suficientemente pequena um do outro (< 1 mm), para que a corrente passe (ao ser aberto um arco) e desta maneira, gere um plasma entre eles. A temperatura na região do plasma é extremamente alta (3000-4000°C). O grafite é sublimado do eletrodo positivo (anodo) e

é depositado no catodo ou nas paredes da câmara produzindo nanotubos, dependendo da uniformidade do plasma e da temperatura à qual o produto é depositado no eletrodo e nas paredes da câmara. Para evitar flutuações do plasma e manter uma distância constante entre os eletrodos, o anodo deve ser movimentado continuamente no sentido do catodo. O método de descarga por arco foi usado por Iijima [2] na obtenção dos primeiros nanotubos de carbono. Os tubos obtidos por Iijima apresentavam vários cilindros concêntricos, nanotubos de paredes múltiplas (MWNT, do inglês *multi-walled nanotubes*), com variações nos diâmetros internos e externos e no número de paredes.

No método de remoção por laser o grafite é vaporizado pela irradiação de um laser na presença de um gás inerte (hélio ou argônio). Neste método o carbono é vaporizado da superfície de um disco de grafite ($\sim 1,25$ cm de diâmetro) em um fluxo de argônio ou hélio para manter uma pressão de 500 Torr. O grafite é colocado no meio de um tubo de quartzo e o tubo é levado para um forno tubular com temperatura controlada. Depois de fechar o tubo de quartzo este é evacuado e a temperatura elevada para 1200°C . O tubo, então, é preenchido com o gás inerte e o laser é focalizado sobre o alvo de grafite, com auxílio de lentes para produzir um feixe de 3-6 mm de diâmetro. Esse feixe varre toda a superfície do alvo de grafite para manter uma superfície de vaporização sempre lisa e uniforme. O fluxo de gás inerte arrasta as espécies de carbono geradas, na zona de alta temperatura e deposita tais espécies no coletor cônico de cobre, resfriado por água, localizado na extremidade oposta do tubo de quartzo.

O método de remoção por laser também produz nanotubos de paredes simples e de paredes múltiplas e é similar ao método de descarga por arco elétrico, já que ambos utilizam o mesmo gás como atmosfera para o crescimento dos nanotubos e a mesma mistura de metais de transição (Ni, Co, Fe, Y) como catalisadores.

O método de deposição química a vapor (CVD) para obter nanotubos é um método mais barato, quando comparado com o método de descarga por arco e o método de remoção por laser, e requer temperaturas de deposição relativamente baixas, aproximadamente $500\text{-}1000^{\circ}\text{C}$.

O processo de crescimento envolve a reação de decomposição de um vapor ou gás precursor contendo átomos de carbono, geralmente um hidrocarboneto, na presença de um catalisador metálico (metais de transição, tais como Fe, Ni e Co). O argumento para a escolha destes metais como catalisadores para o crescimento de nanotubos de carbono

por CVD se deve possivelmente ao diagrama de fase entre esses metais e o carbono. A altas temperaturas o carbono tem solubilidade finita nesses metais, o que leva à formação de uma solução metal-carbono que permite um determinado mecanismo de crescimento. Além da solubilidade do carbono no metal é preciso que exista uma interação da banda do metal catalisador com a molécula de hidrocarboneto precursora. Também é possível crescer nanotubos em plasma sem a utilização de catalisador, mas para o crescimento de nanotubos de carbono de paredes simples por CVD, metais de transição como catalisadores são necessários. A qualidade e forma dos nanotubos crescidos depende fortemente da temperatura do crescimento. Temperaturas típicas de crescimento são de 600- 750°C. para MWNT e de 850-1000°C para nanotubos de carbono de paredes únicas ou simples (SWNT, do inglês *single-walled nanotubes*).

O substrato coberto com o catalisador é colocado dentro do forno e aquecido em um fluxo constante de um gás inerte (Ar, por exemplo). Quando a temperatura de crescimento desejada é alcançada, o gás precursor contendo os átomos de carbono é adicionado. Os nanotubos são nucleados e crescidos pelos átomos de carbono advindos da decomposição desse precursor. Ramificações e a orientação dos tubos podem ser controladas de diferentes maneiras, como com um padrão de alumina, com um campo elétrico, ou magnético, um fluxo de gás, ou crescendo os tubos de pilar em pilar. O diâmetro e a localização dos tubos podem ser controlados utilizando padrões feitos litograficamente.

1.4 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono têm sido amplamente estudados desde sua descoberta, em 1991 por Iijima e colaboradores [2]. Possuem diâmetros de alguns poucos nanômetros enquanto podem se estender em comprimento até a ordem de metros, ou seja, apresentam um comportamento de sistemas unidimensionais (1D) ou quase unidimensionais. A dimensionalidade desses materiais permite a eles possuírem propriedades únicas, que podem ser aproveitados na criação de novos dispositivos. No entanto, o avanço tecnológico nessa área ainda está limitado pela relativa falta de compreensão do funcionamento dos sistemas de dimensões nanométricas e da capacidade de controle das propriedades por eles apresentados.

Os NTC podem ser divididos em duas categorias: (i) Nanotubos de paredes únicas ou simples (SWNT), que são constituídos por apenas uma camada cilíndrica de grafite, e (ii) nanotubos de paredes múltiplas (MWNT), que são constituídos de vários cilindros concêntricos de grafite e espaçados de 0,34 a 0,36 nm um do outro [29]. Tal espaçamento é aproximadamente a distância interplanar do grafite (0,35 nm). Os cilindros de carbono podem ser encontrados com pontas fechadas ou abertas. A estrutura dos nanotubos de carbono pode ser facilmente representada tomando-se uma folha de grafeno (uma única camada da estrutura de grafite) que se enrola, produzindo cilindros perfeitos (Figura 1.3).

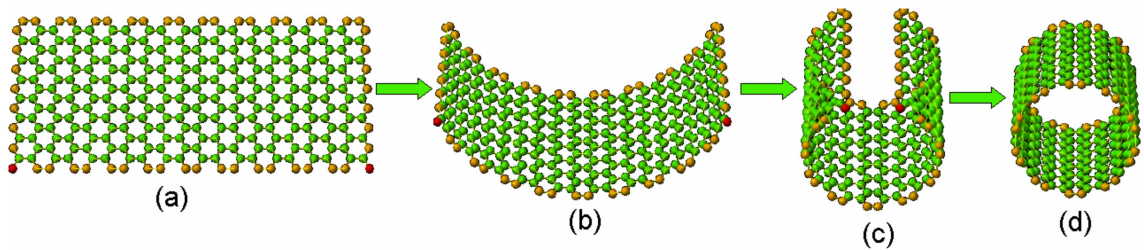


Figura 1.3: Representação esquemática da formação dos nanotubos de carbono. (a) folha de grafeno, (b) e (c) folha de grafeno enrolando e (d) nanotubo de carbono formado.

Dependendo da direção na qual a folha de grafeno é enrolada e do tamanho da folha, diferentes estruturas de nanotubos são obtidas [30]. A direção na qual o cilindro é enrolado determina a quiralidade do nanotubo, enquanto o tamanho da folha determina o diâmetro do mesmo. Essas duas características do nanotubo determinam univocamente a sua estrutura atômica. Outra maneira de descrever a estrutura do nanotubo é em função dos vetores da rede cristalina do grafeno, que é obtida escrevendo a direção e o comprimento de enrolamento da folha na forma de um vetor (vetor quiral) cujas bases são os vetores da rede hexagonal. Desta maneira, pode-se descrever a estrutura dos nanotubos como um par de inteiros (n,m) , que representam a projeção do vetor quiral nas duas direções cristalográficas da rede hexagonal do grafeno [30]. O vetor quiral \vec{C}_h é definido na equação (1.1):

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

onde \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores unitários da rede hexagonal do grafeno (Figura 1.4), n e m são números inteiros.

O ângulo quiral é definido pela equação (1.2):

$$\theta = \arctan\left(\frac{-\sqrt{3}m}{2n+m}\right), 0 \leq \theta \leq 30^\circ. \quad (1.2)$$

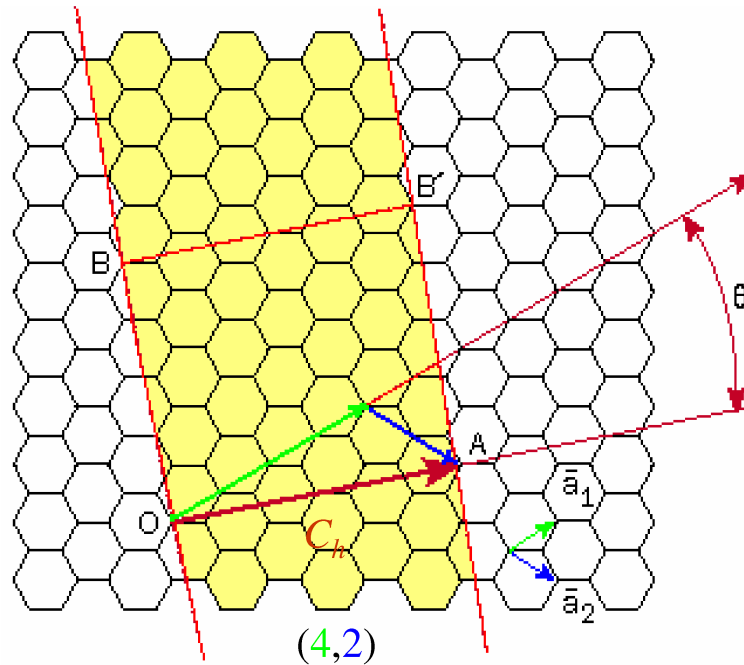


Figura 1.4: Rede hexagonal não enrolada de um nanotubo de carbono.

A forma de enrolar o tubo é arbitrária, mas podemos distinguir duas configurações mais simétricas, os tubos aquirais como os *armchair*, definidos pelo vetor quiral (n, n) ou $\theta = 30^\circ$ e os *zigzag*, definidos por $(n, 0)$ ou $\theta = 0^\circ$. Os tubos quirais são formados nas demais combinações de n e m , na qual a direção do vetor quiral difere daquelas dos eixos de simetria, sendo que os átomos equivalentes da célula unitária são alinhados sobre uma espiral. As três estruturas geométricas de SWNT, são mostradas na Figura 1.5.

A diversidade de combinações de configurações (n, m, θ) , realmente é encontrada na prática e nenhum tipo particular de tubo é preferencialmente formado. Em nanotubos de paredes múltiplas, cada um dos cilindros pode possuir natureza distinta, sendo *armchair*, *zigzag*, ou quiral.

As propriedades dos SWNT são fortemente influenciadas pelo seu diâmetro e quiralidade, principalmente, as propriedades eletrônicas, pois a maneira com que a camada do grafite foi enrolada, influencia diretamente na posição das bandas de valência e condução das nanoestruturas. Desta maneira, os nanotubos apresentam comportamento metálicos ou semicondutores, dependendo de sua simetria. Todos os nanotubos *armchair*

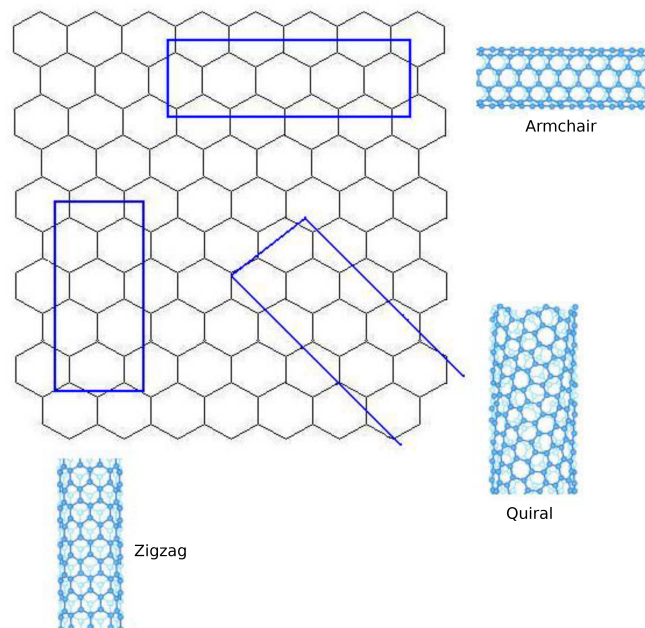


Figura 1.5: Diferentes estruturas geométricas de SWNT: *armchair*, *zigzag* e quiral.

são metálicos. Aqueles na qual $n-m=3k$, sendo k um inteiro diferente de zero, são semicondutores com *gap* muito pequeno, tendendo a zero, e as vezes são considerados como metálicos. Todos os outros nanotubos são semicondutores [31, 32].

A estrutura quase unidimensional dos nanotubos os tornam excelentes fontes de emissão de elétrons, sendo assim ótimos candidatos para serem usados como componentes em mostradores eletrônicos [33, 34]. Além disso, sua extraordinária resistência à tensão mecânica (50 vezes maior que a do aço) é a maior já medida em laboratório [35, 36]. Apesar de ser um material muito rígido na direção axial, os nanotubos de carbono são flexíveis e elásticos na direção radial [37]. Essa combinação de rigidez e flexibilidade têm sido utilizada pela indústria esportiva na confecção de bastões de *baseball* e raquetes de tênis.

1.5 Nanotubos de BCN

A análise da estrutura tubular do carbono, como decorrência da hibridização sp^2 , rapidamente levantou a hipótese de que outros materiais de estrutura hexagonal similar, também pudessem formar nanotubos. Dentre eles, o BN, isoeletrônico ao C, pareceu o

mais promissor [38]. A busca de novos nanotubos se estendeu a outros materiais que apresentavam estruturas na forma de camadas. Em 1994, obteve-se, pela primeira vez nanotubos $B_xC_yN_z$ [39], sendo que a presença de átomos de C como defeitos, é decorrência das condições em que esse material é produzido. A partir de então, vários grupos vem sintetizando nanotubos BCN [40, 41] e nanotubos BN puros [42–44] com diâmetro, quiralidade e número de camadas diferentes.

Da mesma forma como acontece para os nanotubos de carbono, um tubo de BCN (n,m) possui sua quiralidade e diâmetro definidos unicamente por um vetor $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, o qual conecta dois sítios equivalentes, sendo \vec{a}_1 e \vec{a}_2 os vetores unitários da folha tipo grafite. Não existe nenhuma distorção dos ângulos de ligação em relação a folha de BCN, a não ser aquelas provocadas pela curvatura cilíndrica do tubo. Dessa forma, a curvatura do tubo induz um encolhimento da distância entre primeiros vizinhos. Os tubos de BCN também se classificam a partir de sua quiralidade, ou seja, podem ser tubos *zigzag* definidos pelo vetor quiral $(n, 0)$, *armchair* definidos pelo vetor quiral (n, n) ou mistos definido pelo vetor quiral (n, m) . Diferentemente dos nanotubos de carbono, os nanotubos de BCN do tipo II, são sempre semicondutores independente do diâmetro e da quiralidade, porém estes tubos apresentam um *gap* intermediário aos nanotubos de BN. É importante ressaltar aqui que a folha de BCN é constituída por átomos de carbono, boro e nitrogênio arranjados numa rede hexagonal e a célula unitária da folha de BCN possui quatro átomos por célula unitária onde os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 deverão apresentar um módulo que é cerca de duas vezes o módulo dos respectivos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 na folha de grafeno.

O principal interesse em investigar as propriedades dos nanotubos de BCN está no fato destes materiais possuírem propriedades intermediárias aos nanotubos de carbono e nitreto de boro, os quais poderão abrir "portas" para novas aplicações.

Os materiais formados por C, B e N tanto nas formas planares quanto tubulares, poderão ser usados como novos tipos de semicondutores. Além do mais, estes materiais apresentam uma variedade de aplicações tais como: condutores elétricos leves, retificadores, transistores, diodos emissores de luz, dispositivos óticos, armazenagem de gás e laser.

Nanoestruturas dopadas com átomos, moléculas ou por substituição química podem apresentar novas e interessantes propriedades. Quando estas nanoestruturas são

dopadas obtem-se diferentes compostos, assim como os nanotubos BCN. A característica da nanoestrutura a ser formada depende dos materiais que foram utilizados no processo de dopagem. As técnicas de produção dos nanotubos BCN são similares às técnicas utilizadas para a produção dos nanotubos de carbono. Entre as diversas técnicas encontram-se: descarga por arco, deposição química de vapor (CVD), remoção por laser, pirólise, aerossol e reação por substituição química.

A técnica de descarga por arco elétrico pode ser usada para a obtenção de compostos planares e nanotubos de BCN. Esta técnica consiste em uma descarga elétrica gerada entre dois eletrodos (catodo e anodo), o catodo é composto por grafite e o anodo é composto por grafite amorfo preenchido com boro, em uma atmosfera de nitrogênio. Esta técnica possui uma vantagem em relação as outras técnicas de síntese de nanoestruturas pois poderá produzir estruturas cristalinas com pouca desordem (devido a temperaturas extremamente altas na região do plasma de C) [39]. Já a técnica CVD, assim como remoção por laser, requer temperaturas de deposição relativamente baixas para a síntese de nanotubos BCN.

Outra técnica utilizada para sintetizar nanotubos e nanofibras de BCN é a pirólise dos compostos $\text{CH}_3\text{CN}:\text{BCl}_3$ sobre um pó de Co a uma temperatura que varia de 900 a 1000°C. A presença de partículas catalíticas pode determinar as dimensões e a morfologia dos nanotubos e nanofibras de $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$ crescidas através do método de pirólise. O crescimento destas estruturas consiste na aglomeração dos átomos de C ao redor da partícula metálica com rearranjo dos átomos de B, C e N na rede com hibridização sp^2 a qual é determinada pelo tamanho e a forma das nanopartículas catalizadas [45].

O crescimento de nanotubos pelo método aerossol foi desenvolvido inicialmente por Glerup e colaboradores [46] para produzir nanotubos de carbono. O catalisador metálico ($\text{Fe}_3(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$) é dissolvido em uma mistura de CH_3CN e $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, que servem como solventes para aerossóis como fontes de carbono e nitrogênio. O fluxo de gás usado para formar o aerossol é uma mistura bem definida de hidrogênio e argônio. Usando esta técnica é possível sintetizar nanotubos com grande concentração de N, formando um nanotubo do tipo C_4N , onde a incorporação do N na rede grafítica dos nanotubos é um processo favorável. Isto mostra que existe uma forte tendência entre a morfologia dos tubos e a concentração de dopantes [47].

A técnica de reação química por substituição pode ser utilizada para a obtenção de

nanotubos BCN e BN que consiste na substituição dos átomos de carbono por átomos de B e N (parcialmente ou totalmente) na estrutura dos nanotubos de carbono. A estrutura inicial (nanotubo) não é alterada quando os átomos de C são substituídos por átomos de B ou N. A principal vantagem desta técnica está na simplicidade, baixo custo e uma produção praticamente ilimitada de nanotubos, que depende apenas da quantidade inicial de nanotubos de carbono [48].

1.6 Armazenagem de hidrogênio

A adsorção de H atômico em materiais nanoestruturados é assunto de grande interesse, pois como o H é altamente reativo, este pode ser usado para modificar as propriedades dos materiais fazendo com que estes apresentem propriedades desejáveis para a utilização em dispositivos. Embora este seja um tema atual, o principal interesse na adsorção do hidrogênio em nanoestruturas reside no fato que estes materiais possam ser usados na armazenagem de hidrogênio para fins energéticos.

O hidrogênio é o elemento químico mais abundante no Universo, existente em grande quantidade nas estrelas no estado de plasma. Aparece também em milhões de substâncias, como por exemplo na água e nos compostos denominados orgânicos, e é capaz de reagir com a maioria dos elementos químicos. É o mais leve, sendo também o mais simples da tabela periódica pois possui número atômico igual a 1 (apenas um elétron e um próton). Em condições normais de pressão e temperatura, o hidrogênio na fase molécula (H_2), é um gás não tóxico, inflamável, incolor e inodoro. Há muitos anos sabe-se que o hidrogênio pode ser obtido a partir do ácido sulfúrico (H_2SO_4) quando este é diluído e posto em contato com o ferro, tornando-se um gás altamente inflamável na atmosfera. Henry Cavendish mostrou que o gás hidrogênio se forma pela ação de ácidos como o clorídrico (HCl) ou o ácido sulfúrico em contato com metais como o zinco e o ferro. Em 1784, ele também fez explodir misturas deste gás em contato com o ar e com faíscas elétricas e encontrou um produto que parecia “água pura”. Mais tarde Antoine Lavoisier explicou os resultados de Cavendish e deu ao gás o nome de “hidrogênio”, proveniente do grego “formar-água”. Esta decomposição da água nos seus componentes pôs fim a idéia, já há algum tempo estabelecida de que a água seria apenas formada por um único elemento.

Na Terra o hidrogênio não existe livre, estando sempre associado a outros elementos e para ser obtido "puro" é necessário fornecer energia para a dissociação das moléculas com hidrogênio no seu conteúdo. Sendo assim, o hidrogênio não é uma fonte primária de energia mas sim, uma fonte intermediária.

O consumo de combustíveis fósseis para a obtenção de energia está diretamente ligado à emissão de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera. Esta grande quantidade de CO_2 na atmosfera pode ser responsável pelas mudanças climáticas observadas, tal como o efeito estufa. Para diminuir a emissão de CO_2 , formas alternativas de energia devem ser pesquisadas, como por exemplo, os biocombustíveis (etanol, biodiesel), a energia solar, a eólica, etc. Atualmente fala-se muito no hidrogênio como uma forma limpa (não poluente) para a produção de energia.

Para a obtenção da energia a partir do hidrogênio, este pode reagir com o oxigênio e assim teremos a produção de vapor de água e energia. Contudo, o que parece simples, não é tão fácil de ser obtido na prática. Uma das barreiras é o fato que para o hidrogênio ser utilizado como combustível deverá ser consumido a baixas pressões e temperaturas não ultrapassando os 100°C , isto significa que é preciso encontrar soluções tecnologicamente eficientes, econômicas e seguras para a sua armazenagem.

Os problemas de armazenamento de hidrogênio resultam de algumas das suas características físico-químicas: como o hidrogênio é um gás pouco denso teremos um grande volume para armazenarmos uma pequena massa de H, como a energia que será produzida é diretamente proporcional a quantidade de massa de H a ser armazenada, temos um teor muito baixo de energia por volume, necessitando de grandes reservatórios. Além disso, como o H_2 é uma molécula muito pequena e energética, ela possui a capacidade de se infiltrar na estrutura do material que o contém, enfraquecendo-o e até podendo escapar. A baixa densidade volumétrica de energia dificulta o armazenamento em quantidades adequadas para a maioria das aplicações.

Atualmente existem quatro métodos no que diz respeito ao armazenamento de hidrogênio:

- (1) o hidrogênio gasoso pode ser comprimido e armazenado num tanque de alta pressão (≈ 70 MPa),
- (2) o hidrogênio pode ser arrefecido (esfriado) até atingir o estado líquido e armazenado em tanques devidamente isolados numa temperatura da ordem de 20 K,

- (3) o hidrogênio pode ser armazenado em hidretos metálicos em estado sólido.
- (4) o hidrogênio pode ser armazenado em materiais ou substâncias (adsorção de H em sólidos porosos, nanotubos de carbono, BN e BC₂N).

Os dois primeiros métodos já podem ser utilizados mas apresentam problemas como, por exemplo, vazamento, grande energia gasta no sistema de refrigeração e liberação muito rápida de hidrogênio em caso de acidente. Os dois últimos estão ainda em fase de se determinar qual é o melhor material para se armazenar hidrogênio.

Uma maneira de armazenar hidrogênio como descrito anteriormente, é através de materiais nanoestruturados, tais como: nanotubos de carbono e nanotubos de nitreto de boro (BN). Esses materiais mostraram grande eficiência tendo em vista que a área superficial é superior àquela dos materiais convencionais. Em especial, para os nanotubos de paredes simples (SWNT) todos os átomos estão localizados na superfície.

Estudos envolvendo a armazenagem de hidrogênio através de nanotubos de carbono mostram que a eficiência supera muito pouco àquela dos materiais convencionais (hidretos metálico e sólidos porosos), sendo que a capacidade de armazenagem de hidrogênio em nanotubos de carbono é em torno de 0,2 wt%¹ [49]. Em especial os nanotubos de BN dopados com C apresentaram uma maior interação entre os nanotubos e as moléculas de H₂ [50], levando a crer que os nanotubos de BCN pudessem apresentar uma maior capacidade de armazenagem de hidrogênio. Recentemente, foram estudados nanotubos de nitreto de boro e estes mostraram-se mais eficientes que os nanotubos de carbono, possuindo uma capacidade de armazenar hidrogênio em torno de 3 wt% [51]. Guiados por este trabalho e em busca de materiais com maior capacidade de armazenar hidrogênio, faremos um estudo detalhado com os nanotubos de BC₂N no capítulo 4.

É importante ressaltar que o crescimento dos nanotubos BCN pode ser obtido através de diferentes técnicas como descrito na seção (1.5), sendo que todos esses processos ocorrem em condições fora do equilíbrio termodinâmico o que deve resultar na presença de defeitos estruturais como antissítios e vacâncias. Por este motivo queremos estudar as propriedades eletrônicas e energéticas de antissítios e vacâncias em nanotubos de BC₂N

¹Atualmente utiliza-se como unidade de medida da capacidade de um material armazenar H₂ o peso percentual de H₂ (wt%) que é a razão entre a massa de hidrogênio armazenada M_H pela massa total da estrutura (massa de hidrogênio + massa do material absorvedor ou hospedeiro). Especula-se que para que um material possa ser considerado como um eficiente armazenador de H₂ devemos ter cerca de 10 wt%.

do tipo II.

Para investigar estes defeitos e analisarmos a possibilidade de armazenar hidrogênio em nanotubos de BC_2N usaremos os nanotubos *zigzag* (4,0) com 6,54 Å de diâmetro e *arm-chair* (3,3) com 8,34 Å de diâmetro. Os cálculos foram baseados na Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory-DFT) usando como conjunto de bases orbitais atômicos numéricos localizados. Utilizamos o código computacional SIESTA (*Spanish Initiative for the Electronic Simulations with Thousands of Atoms*), o qual permite um estudo acerca da estabilidade através da comparação da energia total dos antissítios envolvidos e um posterior estudo das propriedades eletrônicas.

Apresentaremos no capítulo 2, o método teórico empregado neste trabalho. Neste capítulo desenvolvemos, de forma resumida, a aproximação de Born-Oppenheimer, teoria do funcional da densidade, incluindo os dois teoremas de Hohenberg-Kohn, o formalismo de Kohn-Sham e a aproximação para o funcional de troca-correlação, teoria de pseudopotencial, base LCAO e a implementação do método *ab-initio*. Nos capítulos seguintes serão apresentados, os resultados obtidos para os defeitos nativos em BC_2N (capítulo 3) e adsorção de hidrogênio atômico e molecular nestes materiais (capítulo 4). As conclusões e perspectivas futuras serão apresentadas no capítulo final.

CAPÍTULO 2

METODOLOGIA

Uma das grandes preocupações dos físicos é explicar, a partir da mecânica quântica, as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dos sólidos conhecendo-se somente os átomos componentes do sistema. Para isso é necessário resolver a equação de Schrödinger para sistemas eletrônicos com mais de um elétron sob a ação de um potencial periódico, ou seja, $V(\vec{r} + \vec{R})$ sendo \vec{R} um vetor de translação da rede de Bravais, $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ onde os \vec{a}_i são os vetores unitários e n_i números inteiros. O teorema de Bloch [52] mostra que a função de onda será dada por $\Psi_k(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\Psi(\vec{r})$ onde \vec{k} é um vetor da rede recíproca. O vetor de onda \vec{k} pode ser trasladado para a primeira zona de Brillouin. A zona de Brillouin é equivalente a célula de Wigner-seitz do espaço direto. As diferentes zonas de Brillouin são separadas pelos vetores de translação (\vec{K}) do espaço recíproco, que são definidas por $\vec{k} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3$, sendo que os b_i são obtidos por $b_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)}$ e os m_i são números inteiros. As Ψ_k são chamadas de estados de Bloch ou de funções de ondas cristalinas. Entretanto estas soluções analíticas exatas são impraticáveis e diversos métodos podem ser utilizados para a construção dos orbitais de Bloch. Entre estes métodos podemos destacar os métodos empíricos como o método dos elétrons fortemente ligados (*tight binding*) que fazem usos de bases localizadas tipo LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*), método celular variacional e métodos de primeiros princípios como os métodos APW (Augmented Plane Waves) e LAPW (Linear Augmented Plane Waves). Os métodos empíricos são fortemente dependentes da parametrização sendo que

para sistemas mais complexos os resultados podem não ser de grande confiabilidade. Por outro lado os métodos de primeiros princípios para um grande número de átomos torna-se inviável do ponto de vista computacional.

Uma outra solução para este problema é usar a densidade eletrônica como um objeto fundamental, método este proposto por Hohenberg e Kohn em 1964 [53] conhecido como Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Para a formulação da DFT, tal como a conhecemos hoje, trabalhos anteriores foram decisivos, como as publicações independentes de Thomas em 1927 [54] e Fermi em 1928 [55], originando a formulação conhecida como aproximação de Thomas-Fermi.

Os ingredientes e aproximações fundamentais utilizados em nosso trabalho são:

- (i) A aproximação de Born-Oppenheimer, que permite desacoplar o movimento dos núcleos e dos elétrons, sendo que o movimento dos núcleos atômicos e os elétrons das camadas internas que chamamos usualmente de caroço atômico, são tratados posteriormente de maneira clássica;
- (ii) A DFT, para modelar a interação elétron-elétron e elétron-caroço;
- (iii) As funções base, para podermos aproximar as verdadeiras autofunções do hamiltoniano;
- (iv) O pseudopotencial, que substitui a forte interação entre os elétrons de valência e o caroço por um pseudopotencial (suave);
- (v) O código computacional SIESTA, que resolve as equações de Kohn-Sham de forma autoconsistente;
- (vi) Para a simulação de sistemas periódicos e com defeitos utilizamos o método de célula unitária ampliada ou supercélula.

Os efeitos de temperaturas são negligenciados. Consideramos todos os cálculos com $T = 0$ (temperatura no zero absoluto). Faremos agora uma descrição detalhada dos procedimentos utilizados.

2.1 A Aproximação de Born-Oppenheimer

A equação de Schrödinger independente do tempo, para todas as partículas (elétrons

e núcleos) tem a forma:

$$H(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.1)$$

onde \vec{r} e \vec{R} são as posições dos elétrons e dos núcleos que compõem o sistema e $H(\vec{r}, \vec{R})$ é o hamiltoniano escrito da seguinte forma:

$$H = T_e(\vec{r}) + T_N(\vec{R}) + V_{NN}(\vec{R}) + V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) \quad (2.2)$$

onde $T_e(\vec{r})$ é a energia cinética eletrônica, $T_N(\vec{R})$ é a energia cinética nuclear, $V_{NN}(\vec{R})$ é a energia potencial referente à repulsão núcleo-núcleo, $V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R})$ é a energia potencial referente a atração núcleo-elétron e $V_{ee}(\vec{r})$ é a energia potencial referente a repulsão elétron-elétron.

Se levarmos em conta as diferenças entre as massas do núcleo e do elétron a equação de Schrödinger pode ser simplificada. Esta é a hipótese básica da separação de Born-Oppenheimer [56], ou seja, a razão entre as massas do elétron e do núcleo é suficientemente pequena de forma que os núcleos não acompanham a rápida mudança dos elétrons e podem ser considerados fixos para a descrição eletrônica. Esta é uma aproximação na qual considera-se que os elétrons movem-se em um campo de núcleos fixos. Com isso podemos considerar que o problema inicial de muitos corpos se reduz a resolver a dinâmica dos elétrons supondo que as posições dos núcleos são parâmetros do hamiltoniano. Então, com a aproximação de Born-Oppenheimer, a equação de Schrödinger é reescrita da seguinte forma:

$$H_{el}\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = [T_e(\vec{r}) + V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r})]\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = \epsilon_{el}\Phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.3)$$

onde $\Phi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda eletrônica, tendo \vec{R} como parâmetro, ϵ_{el} é a respectiva energia eletrônica e H_{el} é o hamiltoniano eletrônico do sistema. A parte nuclear (movimento dos núcleos) pode ser tratada posteriormente com os núcleos movendo-se em uma densidade de carga fixa ou média. Embora esta aproximação seja de grande utilidade, a equação acima não pode, ainda, ser resolvida analiticamente, ou seja, o problema eletrônico permanece sem solução exata. Faz-se então uma nova aproximação que permite tratar os elétrons como sendo independentes uns dos outros, isto é, um tratamento que exclui a correlação eletrônica. Desta forma o problema de N elétrons se transforma em N problemas de um elétron.

2.2 A Teoria do Funcional da Densidade

2.2.1 Introdução

A idéia básica da Teoria do funcional da Densidade é que a energia E de um sistema de N elétrons pode ser expressa em termos da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ daquele sistema. Esta é uma teoria para a obtenção de algumas propriedades do estado fundamental de sistemas multieletrônicos. A aplicação da Teoria do Funcional da Densidade em átomos, moléculas e sólidos vem crescendo bastante e desde as últimas duas décadas tem se mostrado um dos métodos mais eficiente para cálculo de propriedades estruturais e eletrônicas de sistemas contendo um grande número de partículas no estado fundamental. O sucesso desta teoria culminou com o prêmio Nobel em química o qual foi concedido a Walter Kohn [57] em 1998, o criador da DFT e John Pople [58] que implementou a teoria em química computacional.

Da mecânica quântica sabemos que toda informação sobre o sistema em estudo esta incluída na função de onda total $\Psi(\vec{r})$ deste sistema. Porém, a função de onda é uma quantidade que depende de $4N$ variáveis. Isto torna o tratamento computacional muito difícil. Diferentemente da função de onda, a densidade eletrônica pode ser observada e medida experimentalmente por difração de elétrons. Com isso, P. Hohenberg e W. Kohn [53] sugeriram usar a densidade eletrônica do sistema $\rho(\vec{r})$ como objeto fundamental, sendo que esta depende somente de três variáveis espaciais e portanto resulta em equações no espaço tridimensional associadas a $\rho(\vec{r})$ muito mais simples do que a equação de Schrödinger. A contribuição desses autores à DFT foi principalmente através da formulação de dois teoremas em 1964. Posteriormente em 1965, um importante avanço na aplicabilidade da DFT foi feito por W. Kohn e L. Sham [59].

Nas seções seguintes, serão vistos os teoremas de Hohenberg-Kohn e as equações de Kohn-Sham. Além disso, algumas aproximações para funcionais da densidade serão vistos.

2.2.2 Os Teoremas de Hohenberg e Kohn

Hohenberg e Kohn (HK) [53] postularam em 1964 dois teoremas fundamentais,

mostrando que a energia do estado fundamental e outras propriedades de um sistema são unicamente definidas pela densidade eletrônica.

O hamiltoniano eletrônico de um sistema de muitos elétrons (N elétrons), dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, em unidades atômicas, é dado por:

$$H = - \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}. \quad (2.4)$$

Deste hamiltoniano, concluímos que N e $V_{ext}(\vec{r})$ (energia potencial referente a atração núcleo-elétron) determinam todas as propriedades do sistema para o estado fundamental, como por exemplo, a energia cinética, a energia potencial e a energia total. Porém, ao invés de N e $V_{ext}(\vec{r})$, o primeiro teorema de HK postula o uso da densidade $\rho(\vec{r})$ como uma variável básica da DFT.

Teorema 1: *O potencial externo, $V_{ext}(\vec{r})$, é determinado pela densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, a menos de uma constante aditiva.*

Como $\rho(\vec{r})$ determina o número de elétrons, segue que $\rho(\vec{r})$ também determina a função de onda do estado fundamental Ψ e todas as outras propriedades eletrônicas do sistema. Ou seja, o número de elétrons N é definido como um funcional da densidade eletrônica através da expressão:

$$N[\rho] = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.5)$$

É possível buscar uma "demonstração por absurdo" que $V_{ext}(\vec{r})$ é um potencial único de $\rho(\vec{r})$, a menos de uma constante aditiva. Assim, vamos supor que existem dois potenciais externos $V_{ext}(\vec{r})$ e $V'_{ext}(\vec{r})$, diferindo por um termo não constante, que fornecem o mesmo $\rho(\vec{r})$ para o estado fundamental. Com isto temos dois hamiltonianos H e H' e duas funções de onda normalizadas Ψ e Ψ' diferentes. Então, tomando Ψ' como uma função de onda tentativa para o problema H temos:

$$E_0 < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H - H' + H' | \Psi' \rangle \quad (2.6)$$

onde E_0 é a energia do estado fundamental. Ou podemos reescrever a expressão (2.6) como:

$$E_0 < \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | H - H' | \Psi' \rangle \quad (2.7)$$

Como $\langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle = E'_0$ e $H - H' = V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})$ temos:

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.8)$$

Considerando agora Ψ como uma função de onda tentativa para obter H' temos:

$$E'_0 < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H' - H + H | \Psi \rangle \quad (2.9)$$

ou

$$E'_0 < \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H' - H | \Psi \rangle \quad (2.10)$$

Fazendo o mesmo procedimento que levou a equação (2.8), temos:

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.11)$$

Somando as equações (2.8) e (2.11), obtemos a seguinte expressão:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \quad (2.12)$$

Percebe-se que isto é uma contradição matemática e portanto, não é possível uma única densidade $\rho_0(\vec{r})$ (densidade eletrônica do estado fundamental) determinar dois potenciais externos $V_{ext}(\vec{r})$, diferentes. Então, como $\rho(\vec{r})$ determina unicamente $V_{ext}(\vec{r})$, a menos de uma constante, o hamiltoniano e, portanto, suas autofunções e propriedades podem ser determinadas. Assim, pode-se resumir o primeiro Teorema de HK como:

$$\rho_0 \Rightarrow H \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0 \quad (2.13)$$

Podemos escrever um funcional para a energia eletrônica total do estado fundamental, do seguinte modo:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho]. \quad (2.14)$$

É conveniente neste ponto separar esta expressão de energia em partes que dependem do sistema atual, isto é, a energia potencial devida à atração núcleo-elétron, $V_{ne}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$, e em partes que são universais no sentido que sua forma é independente de N , R_A (coordenadas nucleares) e Z_A (número atômico).

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.15)$$

Colocando as partes independentes do sistema dentro de uma nova quantidade, o Funcional de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$, chega-se em:

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.16)$$

O que sabemos até agora é que a densidade eletrônica do estado fundamental é, em princípio, suficiente para obtermos todas as propriedades do sistema. Mas para isso, é necessário estarmos certos que uma certa densidade eletrônica representa realmente a densidade do estado fundamental que estamos procurando. Uma prescrição formal de como resolver este problema está contida no 2^o teorema de Hohenberg-Kohn. Este teorema postula que $F_{HK}[\rho]$, o funcional que gera a energia do estado fundamental do sistema, gere a menor energia se e somente se a densidade inicial (ou densidade tentativa) é a densidade do estado fundamental exata ρ_0 .

Teorema 2: *Para uma densidade tentativa $\tilde{\rho}(\vec{r})$, tal que $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(\vec{r})d\vec{r} = N$, então:*

$$E[\rho] \leq E[\tilde{\rho}], \quad (2.17)$$

onde $E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] + V_{ne}[\tilde{\rho}]$ é o funcional energia.

Este teorema pode ser demonstrado, considerando $\tilde{\rho}(\vec{r})$ como uma densidade tentativa para o problema de interesse tendo potencial $V_{ext}(\vec{r})$, hamiltoniano H e função de onda $\tilde{\Psi}$ diferente da função de onda Ψ que é a verdadeira função de onda do estado fundamental. Como a energia deve ser um mínimo se Ψ for a função de onda do estado fundamental, devemos ter:

$$E[\tilde{\rho}] = \langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle = F_{HK}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \geq \langle \Psi | H | \Psi \rangle = E_0[\rho]. \quad (2.18)$$

Isto significa que para qualquer densidade tentativa $\tilde{\rho}(\vec{r}) \neq \rho_0(\vec{r})$, a qual satisfaça as propriedades para que seja uma densidade válida, a energia total obtida do funcional dado pela equação (2.14) representa um estado de energia superior à energia exata do estado fundamental E_0 .

Resumindo o que mostramos até agora. Primeiro, todas as propriedades de um sistema definidos por um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ são determinadas pela densidade do estado fundamental. Em particular, a energia do estado fundamental associada com a densidade $\rho(\vec{r})$ é calculada através do funcional $F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}$. Segundo, este funcional atinge seu valor mínimo em relação a todas densidades permitidas se e somente

se a densidade tentativa inicial é igual a a densidade exata do estado fundamental, isto é, $\tilde{\rho}(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$. A aplicabilidade deste método variacional é limitada à energia do estado fundamental já que a propriedade de que E_0 é a menor energia possível do sistema é explicitamente usada. Portanto, não podemos transferir diretamente esta estratégia para o problema de determinar energias e propriedades de estados excitados eletronicamente. Além disso, é por este fato que a DFT é uma teoria exata apenas para o estado fundamental.

2.2.3 O formalismo de Kohn-Sham

Como vimos na seção anterior, os teoremas de HK dizem que existe uma densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ capaz de fornecer a energia total do estado fundamental, E_0 , e todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental. Porém, estes teoremas não fornecem informações de como é possível encontrar o funcional que gera a energia total do estado fundamental a partir da densidade eletrônica. Desta forma, os cálculos continuam tão difíceis quanto antes e os teoremas de Hohenberg-Kohn não dão nenhuma dica de que tipo de aproximação deve ser usada para os funcionais desconhecidos.

O sucesso e a popularidade do formalismo de Kohn-Sham deve-se ao fato que ele não trabalha exclusivamente em termos da densidade eletrônica, mas também usa um tipo especial de função de onda de um elétron conhecida como orbital. Os detalhes de como isto é feito serão vistos agora.

O conceito de um sistema de referência não-interagente foi introduzido por Kohn e Sham, mas com densidade eletrônica total igual à densidade do sistema real interagente, construído a partir de um conjunto de orbitais tal que a maior parte da energia cinética pode ser calculada com boa exatidão. O restante é somado com as contribuições não-clássicas da repulsão elétron-elétron, as quais são também desconhecidas, mas usualmente são pequenas. Utilizando-se este método, uma quantidade maior de termos é calculada exatamente, restando apenas uma pequena parte da energia total para ser determinada por um funcional aproximado.

Como consequência dos teoremas de Hohenberg-Kohn a energia eletrônica total do estado fundamental de um sistema multieletrônico pode ser obtida minimizando o

funcional da energia

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.19)$$

onde $F_{KH}[\rho]$ é o funcional universal que contém as contribuições individuais da energia cinética, a interação coulombiana clássica e a parte não clássica devida à correção de auto interação, efeitos de troca e correlação eletrônica.

O vínculo entre o sistema de referência não-interagente com o sistema de elétrons interagentes é estabelecido através da escolha do potencial efetivo tal que a densidade resultante da soma do módulo do quadrado dos orbitais ψ_i seja igual à densidade do estado fundamental do sistema de elétrons interagentes, ou seja,

$$\rho_{KS}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\psi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (2.20)$$

onde $|\psi_i|^2$ é a função distribuição de probabilidade, sendo que neste caso é a probabilidade de se encontrar o sistema com posições entre \vec{r} e $\vec{r} + d\vec{r}$ e coordenadas de spin iguais a s . ψ_i são os orbitais de Kohn-Sham.

Porém, Kohn e Sham perceberam que não podiam determinar exatamente a energia cinética através de um funcional explícito e por isso deveriam concentrar-se no cálculo da maior parte possível da energia cinética real exata.

Mesmo que os sistemas compartilhem a mesma densidade eletrônica, a energia cinética não-interagente não é igual a energia cinética real do sistema interagente, ou seja, $T_{KS} \neq T$. Então, Kohn e Sham introduziram a seguinte separação para o funcional $F_{HK}[\rho]$

$$F_{HK}[\rho] = T_{KS}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho], \quad (2.21)$$

onde $T_{KS}[\rho]$ é a energia cinética exata do sistema de referência não interagente, $J[\rho]$ é a interação coulombiana ou energia de Hartree e $E_{XC}[\rho]$ é a energia de troca e correlação. A energia de troca e correlação $E_{XC}[\rho]$ é o funcional que contém tudo o que é desconhecido, ou seja, toda parte que não sabemos expressar explicitamente com um funcional exato da densidade eletrônica.

Para resolver o problema de como encontrar uma forma de determinar unicamente os orbitais no sistema de referência não-interagente, Kohn e Sham escreveram a expressão para a energia do sistema real interagente em termos da separação descrita pela equação (2.21):

$$E[\rho] = T_{KS}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + V_{ne}[\rho]$$

$$= T_{KS}[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.22)$$

Aqui, os índices 1 e 2 estão associados aos índices das n partículas.

O potencial V_{ext} é conhecido e para o caso de sistema poliatômicos este potencial é igual à atração elétron-núcleo, ou seja,

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (2.23)$$

onde A está associado aos M núcleos e o índice i esta associado aos N elétrons. Então, a energia do estado fundamental é encontrada através do método variacional, isto é, fazendo $\delta E[\rho] = 0$ quando são feitas pequenas variações arbitrárias em $\rho(\vec{r})$, sujeita à restrição de ortonormalidade $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N$. A busca variacional pelo mínimo de $E[\rho]$ pode também ser efetuada de forma equivalente no espaço dos orbitais ψ_i . Desta forma, utilizando-se o método dos multiplicadores de Lagrange e a equação (2.22), o problema resume-se em encontrar os extremos de $L[\{\psi_i(\vec{r}_i)\}]$ dado por:

$$L[\psi_i] = E[\rho] - \sum_i^N \sum_j^N \epsilon_{ij} \int \psi_i^*(\vec{r})\psi_j(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.24)$$

onde $E[\rho]$ é o funcional de ψ_i e ϵ_{ij} são os multiplicadores de Lagrange. Então, para $E[\rho]$ ser um mínimo, é necessário que a seguinte condição seja satisfeita:

$$\frac{\delta L}{\delta \psi_i^*} = 0. \quad (2.25)$$

Resultando nas equações:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \right] \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \quad \text{onde } i = 1, 2, \dots, N. \quad (2.26)$$

ou seja,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (2.27)$$

Onde:

$$V_{ef}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC}(\vec{r}), \quad (2.28)$$

note que foi feita uma mudança de notação na equação (2.26), ou seja, fazendo $\vec{r}' = \vec{r}_2$ nos restringimos a trabalhar com as coordenadas \vec{r} e \vec{r}' . Na equação (2.28) o potencial $V_{XC}(\vec{r})$ é definido como:

$$V_{XC}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.29)$$

que é o potencial de troca e correlação.

Note que a equação (2.26) foi obtida de maneira exata, sendo análoga à equação de Schrödinger de uma partícula, sob um potencial efetivo dado pela equação (2.28). As equações (2.26) e (2.27) são conhecidas como equações de Kohn-Sham, ou seja, N equações de um elétron que devem ser resolvidas de forma autoconsistente. Isto ocorre porque, para resolver as equações de um elétron, é necessário o conhecimento de V_{ef} , o qual, em geral, determina os orbitais ψ_i e, portanto, a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ e a energia total do estado fundamental $E_0[\rho]$ por meio das equações (2.20) e (2.22), respectivamente. Porém, deve ser observado que V_{ef} também depende da densidade (e então dos orbitais) através do termo coulombiano como mostra a equação (2.22). Portanto, as N equações de um elétron de Kohn-Sham (2.26) e (2.27) devem ser resolvidas iterativamente. Assim, assume-se uma densidade eletrônica inicial, calcula-se V_{ef} e resolve-se a equação (2.27), desse modo uma nova densidade é obtida através de (2.20) e o processo continua até que a autoconsistência seja alcançada, ou seja, as densidades obtidas no ciclo n e n-1 concordem dentro de um critério de convergência pré-estabelecido (em geral utiliza-se que $\rho^n - \rho^{n-1} \approx 10^{-5}$ para dizer que o sistema alcançou a convergência).

A energia eletrônica total, obtida através das equações (2.22), (2.26) e (2.27) assume a forma final:

$$E[\rho] = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{XC}(\rho(\vec{r})) - \int V_{XC}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.30)$$

onde:

$$\sum_i^N \epsilon_i = T_{KS}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ef}(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.31)$$

A diferença entre a energia eletrônica total do estado fundamental ($E_0[\rho]$) e $\sum_i^N \epsilon_i$ é devida às interações entre os elétrons. Se o problema real fosse o de partículas não interagentes, o somatório dos autovalores de Kohn-Sham, ϵ_i , corresponderia à correta energia do estado fundamental.

O sucesso da teoria do funcional da densidade em cálculos de estrutura eletrônica se deve ao formalismo de Kohn-Sham, pois como vimos, ele nos permite substituir o problema de muitos corpos correlacionados por um problema auxiliar de partículas não interagentes.

A seguir descreveremos as aproximações para o funcional de troca-correlação.

2.2.4 Aproximação para o funcional de troca-correlação

Para que a equação de Kohn-Sham possa ser resolvida são necessárias aproximações para descrever o funcional de troca-correlação ($E_{XC}[\rho]$) já que a forma explícita não é conhecida. A forma mais simples de aproximação para o termo de troca-correlação é a aproximação da densidade local (LDA) onde considera-se um gás de elétrons homogêneo cuja densidade eletrônica num ponto é considerada constante e não depende das vizinhanças. Sabe-se que em sistemas reais a densidade eletrônica não é homogênea e a aproximação LDA não é uma boa aproximação para sistemas em que $\rho(\vec{r})$ varia espacialmente. Contudo, esta aproximação dá bons resultados em cálculos de estruturas de banda e energias totais em sólidos como cristais e metais.

Uma outra aproximação, similar a LDA em sua forma funcional mas melhor em termos de resultados, é conhecida como aproximação da densidade de spin local (LSDA), a qual leva em consideração a polarização de spin. Porém, esta aproximação apresenta os mesmos problemas que a aproximação LDA, como por exemplo, subestima o *gap*, superestima as energias de ligação e em geral as energias de coesão não são obtidas com precisão devido ao erro cometido ao calcular a energia do átomo via um sistema homogêneo. A densidade de um sistema real é não homogênea, variando espacialmente. Assim, pode-se propor uma melhoria ao funcional de troca e correlação da L(S)DA, tentando representar tal variação nas adjacências do volume. Isso pode ser feito por meio de um funcional de troca e correlação que não depende apenas da densidade $\rho(\vec{r})$ num ponto, mas também do módulo do seu gradiente. Este é o método da aproximação do gradiente generalizado (GGA) que de forma geral é mais apurado que a LDA. O funcional é escrito como:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|) d\vec{r}. \quad (2.32)$$

onde ϵ_{xc} é a energia de troca e correlação por volume.

Existem várias propostas para o funcional E_{XC}^{GGA} ; atualmente as mais utilizadas são baseadas nos trabalhos de Perdew-Burke-Ernzerhof [60], de Lee-Yang-Parr-Becke [61,62], de Perdew-Wang [63], de Perdew [64] e de Becke [65]. Neste trabalho usaremos a aproximação de Perdew-Burke-Ernzerhof [60]. Trabalhos envolvendo melhorias no termo de troca e correlação estão sendo desenvolvidos e podemos citar como as principais modificações a inclusão da auto-interação (Self Interaction Correction (SIC)), o super GGA e o

Meta GGA, que envolvem cálculos de $\nabla^2(\rho)$. Estas aproximações tem-se mostrado muito eficientes para a obtenção dos autovalores e conseqüentemente da estrutura de bandas. Como estaremos em nosso trabalho interessados principalmente nos cálculos das energias e estabilidade do sistema optamos por não utilizar estas aproximações, pois trata-se de termos investigativos e ainda não efetivamente testados.

Embora a DFT seja de extrema utilidade, este problema não é simples e uma outra aproximação útil é considerarmos apenas os elétrons de valência, deixando os elétrons das camadas internas fixos e formando um caroço junto com os núcleos. Esta aproximação é conhecida como aproximação de pseudopotenciais.

2.3 A Teoria de Pseudopotenciais

Na Teoria de Pseudopotenciais a densidade eletrônica total de um átomo é dividida em duas contribuições: uma de caroço e outra de valência. Usando esta aproximação a energia total é obtida pela equação (2.16) onde substitui-se a densidade eletrônica total pela de valência e o potencial V_{ext} pelo pseudopotencial.

Considera-se que os estados eletrônicos presentes em moléculas e sólidos dividem-se em "dois tipos": os de caroço e os de valência. Os elétrons de caroço estão fortemente ligados e próximos aos núcleos, permanecendo quase inalterados quando o átomo está presente em diferentes ambientes químicos. Já os elétrons de valência são responsáveis pelas ligações químicas. Desta forma, é razoável considerar somente os graus de liberdade dos elétrons de valência em cálculos de propriedades eletrônicas de moléculas e sólidos. No entanto, é necessário levar em consideração a ortogonalidade entre os estados de caroço e os estados de valência. Isto pode ser feito com a utilização de pseudopotenciais, onde substituímos os elétrons de caroço e sua forte interação com o núcleo por um pseudopotencial suave, como mostramos na Figura 2.1.

Há, vários métodos para construir o pseudopotencial, os quais podem ser divididos em dois grupos: (i) Pseudopotenciais empíricos e (ii) Pseudopotenciais *ab-initio*. Os pseudopotenciais empíricos envolvem sempre um conjunto de parâmetros ajustáveis, os quais possuem a capacidade de reproduzir algum conjunto de dados experimentais. Já os pseudopotenciais *ab-initio* são construídos de forma a obter a solução da equação de Schrödinger para o caso atômico e, a partir desta, um pseudopotencial é construído. Atu-

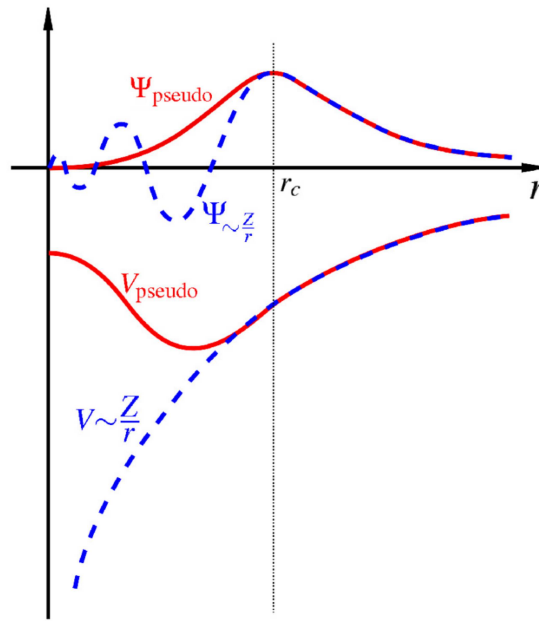


Figura 2.1: Comparação entre a pseudofunção de onda e a função de onda real.

almente, o segundo enfoque é mais utilizado, particularmente nos trabalhos de Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) [66] e de Troulier e Martins (T-M) [67]. Estes são chamados potenciais de norma conservada e seguem um procedimento proposto por A. Zunger e M. L. Cohen [68].

Em estrutura eletrônica, a maioria dos pseudopotenciais são gerados a partir do cálculo da função de onda atômica de todos os elétrons. Dentro da DFT isto é feito resolvendo-se a equação radial de Kohn-Sham autoconsistentemente:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(\rho, r) \right) rR_{nl}(r) = \epsilon_{nl} rR_{nl}(r), \quad (2.33)$$

onde $R_{nl}(r)$ é a função de onda atômica radial de todos os elétrons de valência, n e l são os números quânticos principal e de momento angular, respectivamente, $V(\rho, r)$ é a soma dos potenciais iônicos, de Hartree e de troca-correlação.

A função de onda atômica radial $R_l(r)$ na região do caroço, é substituída por uma função $F(r)$ analítica conveniente, sujeita a determinadas condições que serão apresentadas no decorrer da seção. A formulação geral consiste em achar a pseudofunção apropriada tal que seja idêntica à função efetiva para $r > r_c$, sendo r_c o raio da região com distribuição de carga esfericamente simétrica que estamos considerando como caroço, ou seja, o raio de corte.

A função $F(r)$ possui a seguinte forma [67, 69]:

$$F(r) = rR_l^{ps}(r) = r[r^l f(r)], \quad (2.34)$$

sendo $R_l^{ps}(r)$ a pseudofunção de onda radial na região do caroço e $f(r)$ é a função exponencial dada por $e^{p(r)}$, onde $p(r)$ é um polinômio.

Como o hamiltoniano modificado atua na pseudofunção de onda, deve-se produzir o mesmo autovalor ϵ_l tal que a equação de Kohn-Sham torna-se:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{ps}(r) \right) rR_l^{ps}(r) = \epsilon_l rR_l^{ps}(r). \quad (2.35)$$

O pseudopotencial $V^{ps}(r)$ na região do caroço é obtido através da inversão da equação (2.35):

$$V^{ps}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}} \frac{d^2}{dr^2} (rR_l^{ps}). \quad (2.36)$$

As condições essenciais para a determinação de R_l^{ps} [67, 70] e que gerem os pseudopotenciais de norma conservada são:

1. As pseudofunções de onda para elétrons de valência (ps), geradas usando-se o pseudopotencial não devem conter nodos. Isto deve-se ao fato de que desejamos construir pseudofunções de ondas mais suaves.

2. Para cada orbital de valência de momento angular l , a partir de um raio de corte r_c escolhido, a pseudofunção de onda radial normalizada deve ser igual à função de onda radial de todos os elétrons (ae).

$$R_l^{ps}(\vec{r}) = R_l^{ae}(\vec{r}) \quad \text{para} \quad r > r_c. \quad (2.37)$$

3. Para os mesmos orbitais do item anterior, a carga eletrônica contida em uma esfera de raio r_c para as pseudofunções de onda de valência (ps) e para a função de onda radial de todos os elétrons (ae) devem ser iguais

$$\int_0^{r_c} |R_l^{ps}(r)|^2 r^2 d\vec{r} = \int_0^{r_c} |R_l^{ae}(r)|^2 r^2 d\vec{r} \quad (2.38)$$

4. Os autovalores associados aos orbitais acima, obtidos via o cálculo utilizando o pseudopotencial, devem ser idênticos aos de um cálculo com todos os elétrons, ou seja, $\epsilon_l^{ps} = \epsilon_l^{ae}$.

Com as condições acima, pode-se construir pseudopotenciais de norma conservada. Para isto, Troullier e Martins [67] sugeriram a seguinte forma para o polinômio,

$$p(r) = c_0 + c_2r^2 + c_4r^4 + c_6r^6 + c_8r^8 + c_{10}r^{10} + c_{12}r^{12} \quad (2.39)$$

onde os coeficientes c_i são calculados numericamente (de acordo com as condições citadas anteriormente), resultando em pseudopotenciais suaves que permitem uma rápida convergência na energia total e, portanto, uma rápida convergência das propriedades do sistema, com relação ao aumento do número de funções base.

O problema passa a ser a escolha da base para a expansão dos estados de Bloch. Existem na literatura dois principais tipos de expansão que são: PW (Ondas Planas) e a base LCAO (Combinação Linear de Orbitais Atômicos). A base de ondas planas reproduz facilmente a simetria translacional, porém o número de ondas planas, em geral, é grande dificultando o cálculo computacional. A base LCAO é computacionalmente mais acessível sendo esta a base escolhida para a realização de nossos cálculos.

2.4 Combinação Linear de Orbitais Atômicos

Um tipo de construção de funções base muito usual em cálculo da estrutura eletrônica de sólidos é tight-binding ou LCAO [30]. Na base LCAO os autoestados ψ_i são expandidos como uma combinação linear de funções semelhantes a orbitais atômicos localizados sobre os sítios atômicos e satisfazem a equação $H\psi_i = \epsilon_i\psi_i$.

Sabe-se que qualquer função de onda ψ_i de um sólido, cujas células unitárias tem simetria translacional, deve satisfazer o teorema de Bloch [52]:

$$\psi_i(\vec{r} + \vec{R}, \vec{k}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_i(\vec{r}), \quad (2.40)$$

onde \vec{R} é um vetor da rede direta ou de Bravais.

Uma forma funcional que satisfaz a condição (2.40), conhecida como função de Bloch, é:

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{R}_\alpha} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_\alpha} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_\alpha), \quad (j = 1, \dots, n), \quad (2.41)$$

onde φ_j é uma função de onda atômica ou semelhante, centrada em um átomo α da base, n é o número de funções de um átomo da base e a somatória é sobre todos os vetores da rede cristalina. Assim, utilizando Φ_j como uma base (não necessariamente completa)

para a expressão de $\psi_i(\vec{r}, \vec{k})$, obtém-se:

$$\psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_{j'=1}^n C_{ij'}(\vec{k}) \Phi_j'(\vec{r}, \vec{k}), (i = 1, \dots, n), \quad (2.42)$$

onde $C_{ij'}(\vec{k})$ são os coeficientes a serem determinados através da solução da equação $H\psi_i = \epsilon_i\psi_i$, uma vez que:

$$\epsilon_i(\vec{k}) = \frac{\langle \psi_i | H | \psi_i \rangle}{\langle \psi_i | \psi_i \rangle} = \frac{\sum_{jj'}^n C_{ij}^* C_{ij'} H_{jj'}(\vec{k})}{\sum_{jj'}^n C_{ij}^* C_{ij'} S_{jj'}(\vec{k})}, \quad (2.43)$$

onde $\langle \Phi_j | H | \Phi_j' \rangle = H_{jj'}$ são os elementos de matriz do hamiltoniano H e $\langle \Phi_j | \Phi_j' \rangle = S_{jj'}$ são os elementos da matriz de superposição, com $(j$ e $j' = 1, \dots, n)$. Os coeficientes C_{ij} são obtidos pela minimização dos $\epsilon_i(\vec{k}) = \epsilon_i(\vec{k}, \{C_{ij}\})$. Assim, $\frac{\delta \epsilon_i(\vec{k})}{\delta C_{ij}^*} = 0$, com isso teremos :

$$\sum_{j'=1}^n H_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'} = \epsilon_i(\vec{k}) \sum_{j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'}. \quad (2.44)$$

Definindo o vetor coluna

$$C_i = \begin{bmatrix} C_{i1} \\ C_{i2} \\ C_{i3} \\ \dots \\ C_{in} \end{bmatrix}. \quad (2.45)$$

A equação (2.44) representa um sistema de equações que pode ser escrito na forma matricial do seguinte modo:

$$HC_i = \epsilon_i(\vec{k}) SC_i. \quad (2.46)$$

O problema tem solução diferente da trivial apenas quando:

$$\det[H - \epsilon S] = 0. \quad (2.47)$$

A equação (2.47) é chamada de equação secular e fornece todos os autovalores $\epsilon_i(\vec{k})$ para um dado \vec{k} . Finalmente, com os valores de $\epsilon_i(\vec{k})$, os coeficientes C_i 's são obtidos através das equações (2.43) e (2.44) e conseqüentemente teremos os estados de Bloch definidos pela equação (2.42).

2.5 Implementação do Método

O objetivo desta seção é mostrar como todas as aproximações já discutidas são implementadas no cálculo de propriedades eletrônicas e estruturais de nanoestruturas, a partir do método *ab-initio* [71–73]. Métodos *ab-initio* são métodos que podem ser usados para calcular uma variedade de propriedades físicas de materiais, assim como constantes de rede e constantes elásticas. Estes métodos exigem apenas uma especificação dos íons presentes (através do número atômico).

A primeira aproximação que fizemos foi a de Born-Oppenheimer, a fim de desacoplar os movimentos eletrônico e nuclear. Dessa forma, para uma dada configuração nuclear, podemos estudar o movimento dos elétrons do sólido, como um gás de elétrons interagentes submetidos a um potencial externo, V_{ext} , devido aos núcleos. No formalismo de Kohn-Sham foi possível substituir o problema de elétrons correlacionados por um problema de elétrons não-interagentes, ficando apenas com o termo de troca e correlação desconhecido, para o qual foram propostas as aproximações LDA e GGA. Com a teoria de pseudopotenciais passamos, então, a considerar apenas os elétrons de valência e o potencial devido aos núcleos foi substituído por um pseudopotencial. Desta forma, a equação de Kohn-Sham pode agora ser escrita como:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_I \left(V_{local}^{ps}(\vec{r} - \vec{R}_I) + \hat{V}_{NL}^{KB}(\vec{r} - \vec{R}_I) \right) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC}(\rho) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \quad (2.48)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica que refere-se somente aos elétrons de valência, $V_{XC}(\rho) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}$, I é o índice de um átomo que gera o pseudopotencial e $V_{ext}(\vec{r})$ é substituído por uma soma dos pseudopotenciais local e não local dos átomos. A parte local do pseudopotencial é um operador de longo alcance, que possui a forma Z/r fora do raio de corte (r_c), onde Z é a carga do pseudo íon. Já a parte não local do pseudopotencial, de curto alcance e que depende do momento angular é separada dentro do esquema proposto por Kleinman-Bylander [74].

Com o intuito de resolver numericamente a equação (2.48), o próximo passo é a definição da base [75] para a expansão dos estados eletrônicos. Esta será baseada na aproximação LCAO, e a primeira idéia foi utilizar as pseudofunções de onda de valência ($\phi_{l,m}^{ps} = R_l^{ps} Y_{l,m}(\theta, \phi)$), obtidas na aproximação de pseudopotenciais em cálculos atômicos

ab-initio, como base. No entanto, as pseudofunções de ondas (PFOs) têm um alcance muito longo [76], levando a cálculos de muitos elementos das matrizes H (hamiltoniana) e S (superposição). Mas, a fim de reduzir o alcance das PFOs atômicas, precisamos estabelecer um raio de confinamento, r_{conf} [76], na parte radial para diminuir o número de elementos das matrizes H e S . O valor de r_{conf} deve ser bem maior do que o pico mais externo da função de onda atômica real, de modo que a forma das funções confinada e real não sejam muito diferentes. A PFO confinada $\phi_l(r)$, para cada l , pode ser obtida resolvendo:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{ps}(r) \right] r\phi_l(r) = (\epsilon_l + \delta\epsilon_l)r\phi_l(r) \quad (2.49)$$

A energia $(\epsilon_l + \delta\epsilon_l)$ é escolhida de modo que o primeiro nó de $\phi_l(r)$ ocorra em r_{conf} . Com o objetivo de sistematizar e balancear todos os diferentes raios de confinamento, usa-se o mesmo $\delta\epsilon_l$ (acréscimo da energia orbital devido ao seu confinamento) para todos os átomos e para todos os possíveis valores do número quântico orbital l .

As funções confinadas $\phi_l(r)$ juntamente com suas respectivas partes angulares formam a base conhecida como base mínima ou *SZ* (*single-zeta*). A base acima é obtida e otimizada para um sistema atômico, entretanto esta deve ser usada em diferentes ambientes químicos. Desta forma, quanto maior for sua flexibilidade radial e angular, melhor ela descreverá os estados eletrônicos presentes em outros ambientes. Para isto, é incluído mais uma função radial para cada l além da PFO confinada, obtida anteriormente. Esta segunda função tem a forma polinomial $r^l(a_l - b_l r^2)$ para $r < r_{DZ}$ e a mesma forma da PFO confinada em $r \geq r_{DZ}$. Os coeficientes a_l e b_l são determinados exigindo-se a continuidade das funções e de suas derivadas em r_{DZ} . Já r_{DZ} é obtido, fixando-se a norma da função confinada em $r \geq r_{DZ}$. Esta base é conhecida como *DZ* (*double-zeta*).

Para a inclusão da flexibilidade angular, pode-se usar orbitais polarizados. Isto é feito polarizando-se o pseudo-orbital atômico de valência $\phi_{l'm}$, tal que não haja outro pseudo-orbital de valência com momento angular $l' + 1$. Este orbital polarizado é somado à base *DZ* formando a base conhecida como *DZP*. Procedimentos adicionais, tipo *TZP* (*tripla-zeta* mais polarização) são similares.

Portanto, com a escolha de uma base conveniente, os estados eletrônicos podem ser expandidos. Finalmente, os autovalores e autofunções podem ser determinados, resolvendo-se a equação secular para a obtenção dos coeficientes C_{ij} . Conseqüentemente

uma nova densidade eletrônica é obtida e o processo continua autoconsistentemente, até que a convergência seja atingida.

Podemos salientar que esta metodologia que será empregada já foi utilizada na previsão de propriedades de nanotubos de carbono, BN e outras estruturas similares fornecendo resultados similares àqueles obtidos com a utilização de ondas planas (PW).

2.6 Programa SIESTA

O SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms - Iniciativa Espanhola para Simulações com Milhares de Átomos) é um programa de cálculo computacional por primeiros princípios de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular de sólidos e moléculas, isto é, realiza cálculos autoconsistentes utilizando toda a teoria descrita anteriormente.

Este programa foi desenvolvido por vários pesquisadores espanhóis. As principais características do SIESTA são: utiliza o formalismo da DFT, isto é, resolve as equações de Kohn-Sham padrão de forma autoconsistente com aproximações LDA e GGA para o potencial de troca e correlação; usa pseudopotenciais de norma conservada; possibilita o uso de funções de base atômicas numéricas ou gaussianas ambas estritamente localizadas; projeta tanto as funções de onda dos elétrons quanto a densidade eletrônica de carga em uma grade do espaço real para calcular a energia de Hartree, potencial de troca e correlação e os elementos de matriz (hamiltoniana e superposição). O SIESTA usa, como mencionamos, bases localizadas numéricas ou gaussianas. Em nosso trabalho utilizamos apenas bases numéricas estritamente localizadas sendo que a eficiência computacional deste tipo de base pode superar bastante a de cálculos com bases de PW, tanto em processamento, quanto no uso de memória.

Podemos mencionar algumas características técnicas tais como: permite simulações com centenas de átomos; é um programa com código aberto e a linguagem de sua implementação foi o Fortran 90 com alocação dinâmica de memória; existem dois tipos de implementações, ou seja, serial e paralela.

Para finalizar esta seção, vamos listar algumas das quantidades calculadas pelo SIESTA: energias totais e parciais, forças atômicas, tensor de Stress, momento de dipolo

de cargas e de transição, densidade de elétrons, estrutura de bandas, entre outras quantidades.

A seguir apresentaremos os resultados obtidos para os nanotubos de BC_2N utilizando esta metodologia. No capítulo 3, daremos ênfase às propriedades estruturais e eletrônicas de antissítios e vacâncias nos nanotubos de BC_2N do tipo II e também analisaremos a adsorção de hidrogênio atômico e molecular nestes materiais, tema que será apresentado no capítulo 4.

CAPÍTULO 3

DEFEITOS NATIVOS EM NANOTUBOS DE BC_2N

Neste capítulo, apresentamos o estudo das propriedades eletrônicas e a estabilidade de defeitos nativos (vacâncias e antissítios) em nanotubos de BC_2N . Investigamos estes defeitos nos nanotubos *zigzag* (4,0) e *armchair* (3,3) do tipo II.

3.1 Procedimento dos Cálculos

O presente capítulo consiste no estudo das propriedades eletrônicas e da estabilidade de vacâncias e antissítios em nanotubos de BC_2N usando cálculos de primeiros princípios. Como descrito no capítulo anterior, empregamos a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e as equações de Kohn-Sham são resolvidas de forma autoconsistente com a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) para o funcional de troca-correlação. A base usada foi uma combinação Linear de Orbitais Atômicos *Double Zeta* (LCAO-DZ) com polarização de spin, utilizada para representar os elétrons de valência, a qual emprega duas funções radiais para cada momento angular. Uma energia de corte (*Mesh Cutoff*) de 100 Ry foi utilizada para a expansão de Fourier da densidade de carga. A interação elétron-carço é descrita pelo pseudopotencial não-local de norma conservada de Troullier

e Martins com uso dos projetores de Kleinman e Bylander. Um *energy shift* de 0,10 eV foi utilizado para definir os raios de corte para os orbitais da base. A relaxação da geometria é obtida através do cálculo das forças sobre os caroços atômicos e foram otimizadas considerando que as forças remanescentes em cada coordenada atômica 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.

Nossos cálculos foram realizados para nanotubos de BC₂N *zigzag* (4,0) e *armchair* (3,3) com 6,54 Å e 8,34 Å de diâmetro, respectivamente. Para o tubo (4,0) usamos condições periódicas de contorno com supercélula de 17,49 Å na direção do eixo do tubo (eixo z) e 15 Å de separação lateral entre os centros dos tubos (eixos x e y) e para o tubo (3,3) a supercélula possui dimensões de 10,09 Å (comprimento do tubo) e separação lateral entre os centros dos tubos de 18 Å (eixos x e y). A célula unitária convencional dos tubos (4,0) e (3,3) contém 64 e 48 átomos. No método de supercélula usamos duas células unitárias de BC₂N. Estamos considerando um único defeito por célula unitária o que significa que estamos analisando um nanotubo infinito com densidade linear de defeitos. A densidade de defeitos no tubo (3,3) e no tubo (4,0) são aproximadamente de 0,09 e 0,06 defeitos/Å, respectivamente. Para representarmos as médias na zona de Brillouin de funções periódicas utilizamos 2 pontos k's ao longo do eixo do tubo, gerados através do esquema de Monkhorst-Pack [77]. Como um procedimento de teste, analisamos a estrutura de bandas e as geometrias para dois particulares defeitos, N_{CI} e V_{CI} no tubo (4,0), onde consideramos 6 pontos k's. Nossos resultados não apresentam variações significativas nas propriedades estruturais e eletrônicas em relação a 2 pontos k's. A variação na energia total foi de 0,075 eV/célula e a geometria ficou praticamente inalterada. Comparamos nossos cálculos usando base DZ e DZP e verificamos que a estrutura de bandas manteve-se essencialmente com as mesmas características, como será discutido posteriormente. Desta forma, usaremos a base DZ para estudarmos defeitos em nanotubos de BC₂N já que a base DZP não introduz modificações tanto qualitativamente como quantitativamente nos resultados.

Para calcularmos a energia de formação para os antissítios (X_Y , átomo X no sítio do átomo Y) e vacâncias (V_X , ausência do átomo X no estado de carga neutro) foram utilizadas as seguinte equações:

$$E_{form}[X_Y] = E_t[NT + X_Y] - E_t[NT] - \mu_X + \mu_Y, \quad (3.1)$$

$$E_{form}[V_X] = E_t[NT + V_X] - E_t[NT] + \mu_X. \quad (3.2)$$

Onde E_{form} é a energia de formação e $E_t[NT + X_Y]$, $E_t[NT + V_X]$ são as energias totais do sistema com defeitos. $E_t[NT]$ é a energia total do nanotubo sem defeito, sendo μ os potenciais químicos dos átomos envolvidos no defeito. Em nosso trabalho, os potenciais químicos (μ_B , μ_C e μ_N) são calculados como a energia total por átomo da fase cristalina do boro (α -B), do grafite e da molécula de N_2 .

Os potenciais químicos μ_C , μ_B e μ_N estão relacionados entre si por uma relação de vínculos que depende do processo de crescimento dos nanotubos de BC_2N , ou seja, dos materiais primários utilizados para produzir estes nanotubos. Considerando que o processo que obteve um maior sucesso na produção dos nanotubos de uma única camada foi através da substituição química [78] onde átomos de B e N substituem os átomos de C que inicialmente são depositados formando uma rede de SWNTs, optamos por considerar que a equação de vínculo para os potenciais químicos envolvem apenas μ_B e μ_N . Assim, podemos considerar o processo de crescimento dos nanotubos de BC_2N numa atmosfera onde o sistema é rico em boro ou rico em nitrogênio. Entretanto, devemos considerar a condição de equilíbrio termodinâmico do sistema, ou seja:

$$\mu_N + \mu_B = \mu_{BN}, \quad (3.3)$$

onde μ_{BN} é o potencial químico para o par BN no nitreto de boro hexagonal (h-BN). Neste caso, encontramos duas condições limites de crescimento: (1) rico em boro. Neste caso $\mu_B = \mu_{\alpha-B}$ e a equação (3.3) define μ_N . (2) Rico em nitrogênio, neste caso $\mu_N = \mu_{N_2}$ e a equação (3.3) define μ_B .

A seguir, apresentamos inicialmente os resultados para os nanotubos de BC_2N sem defeitos e em seguida aqueles onde defeitos estão presentes.

3.2 Nanotubos de BC_2N : Estabilidade e Propriedades Eletrônicas

Como apresentado no capítulo de introdução, os nanotubos de BCN podem ser obtidos através de técnicas como remoção por laser e descarga por arco, neste caso é usado como material primário o BC_2N grafitico. Com isso é interessante compararmos

as entalpias de formação e as energias de coesão de uma camada de BC₂N com os tubos de BC₂N. Isto irá permitir a obtenção das energias de deformação, que é a diferença de energia entre a forma planar e tubular.

Para quantificar o fluxo de calor liberado ou absorvido de um sistema a química utiliza o conceito de entalpia de formação. A entalpia de formação de um composto químico é a variação da energia da reação a partir de suas espécies elementares que o compõem e na sua forma mais abundante. A entalpia da reação pode ser positiva ou negativa. Para um processo endotérmico onde o calor é absorvido pelo sistema a partir da vizinhança, a entalpia de formação é positiva. Para um processo exotérmico onde o calor é liberado para a vizinhança, a entalpia de formação é negativa. A entalpia de formação de uma camada de BC₂N frente às fases estáveis do C (grafite) e do BN (cristal hexagonal) é calculada através da equação abaixo:

$$\Delta H_f = E_t[BC_2N] - \mu_{BN} - 2\mu_C. \quad (3.4)$$

Nossos resultados mostram que, para uma camada de BC₂N, o sistema é metaestável com relação à segregação do grafite e do BN, apresentando entalpia de formação de 1,14 eV, com base DZ e 1,12 eV com base DZP. Estes resultados reforçam o que havíamos apresentado anteriormente, que a base DZ deve ser suficiente para descrevermos a estabilidade dos nanotubos de BC₂N.

Como queremos discutir a estabilidade dos nanotubos de BC₂N *zigzag* (4,0) e *armchair* (3,3) também calculamos a entalpia de formação dos tubos de BC₂N. Similar a uma camada de BC₂N, os tubos de BC₂N (4,0) e (3,3) também são estruturas metaestáveis em comparação com a formação de h-BN (BN hexagonal) e grafite e possuem entalpia de formação positiva de 1,85 e 1,55 eV, respectivamente. Como a entalpia de formação é maior para os tubos (1,85 e 1,55 eV) do que para a camada (1,14 eV), a energia de deformação para os nanotubos estudados é da ordem de 0,1 eV/átomo.

Por outro lado, em física do estado sólido quando queremos analisar a estabilidade de um material (sólido ou molécula) analisamos a energia de coesão, onde comparamos a energia total do condensado (energia potencial e cinética) com a energia total de suas unidades constituintes (átomos e moléculas) no estado livre. O sólido somente será estável se sua energia total for menor que a energia total de seus constituintes no estado livre. A energia de coesão para o BC₂N é definida por:

$$E_{Coh} = E_t[BC_2N] - 2E_C - E_B - E_N \quad (3.5)$$

onde E_C é a energia de um átomo de carbono livre, E_B é a energia de um átomo de B livre e E_N é a energia de um átomo de N livre. A energia de coesão de um sólido é a energia necessária para separá-lo em suas unidades constituintes, ou seja, é a energia necessária para vaporizá-lo. Para uma camada de BC_2N encontramos a energia de coesão de -7,14 eV/átomo (-28,56 eV/unidade de BC_2N).

Com relação à preferência por uma das quiralidades, fizemos comparações entre os nanotubos *zigzag* e *armchair* com diâmetros similares. Para o caso do nanotubo *zigzag* (5,0) com diâmetro de 8,10 Å a energia de coesão é de -7,03 eV/átomo (ou -28,12 eV/unidade de BC_2N) enquanto que para o nanotubo *armchair* (3,3) com diâmetro de 8,34 Å a energia de coesão é de -7,04 eV/átomo (ou -28,14 eV/unidade de BC_2N). Como podemos observar, existe uma pequena diferença de energia entre os tubos e isto pode estar relacionado com a diferença na curvatura que estes apresentam, ou seja, estes possuem diâmetros diferentes.

Similar ao cálculo da entalpia de formação, a energia de coesão também nos fornece a energia de deformação de 0,1 eV/átomo pois a energia de coesão de uma camada de BC_2N é -7,14 eV/átomo enquanto que em um tubo com aproximadamente 8 Å essa energia de coesão é de -7,04 eV/átomo.

Cálculos teóricos [3, 18], apresentam que os nanotubos de BC_2N do tipo II são estruturas mais estáveis que os nanotubos do tipo I e III, em total acordo com os resultados teóricos para camadas de BC_2N . Resultados para camadas de BC_2N apresentam que existem basicamente três tubos que podem ser obtidos da estequiometria de BC_2N , fazendo diferentes ligações entre os átomos, estes foram chamados de tipo I, II e III. A Figura 3.1 ilustra estes três diferentes tipos para o caso do tubo (4,0).

Nossos cálculos mostram que a energia de coesão por unidade de BC_2N é -26,82 eV para o nanotubo do tipo I, -27,84 eV para o nanotubo do tipo II e -26,86 eV para o nanotubo do tipo III, ou seja, podemos observar que o nanotubo do tipo II possui uma energia de coesão de aproximadamente 1 eV/unidade de BC_2N mais baixa que os nanotubos dos tipos I e III enquanto que estes possuem energias de coesão similares [79]. Estes resultados podem ser explicados devido ao fato que os nanotubos de BC_2N do tipo II maximizam o número de ligações C-C e B-N, de acordo com o que já foi observado nas referências [3, 18].

É interessante analisarmos as distâncias de ligação entre os átomos de C, B e N.

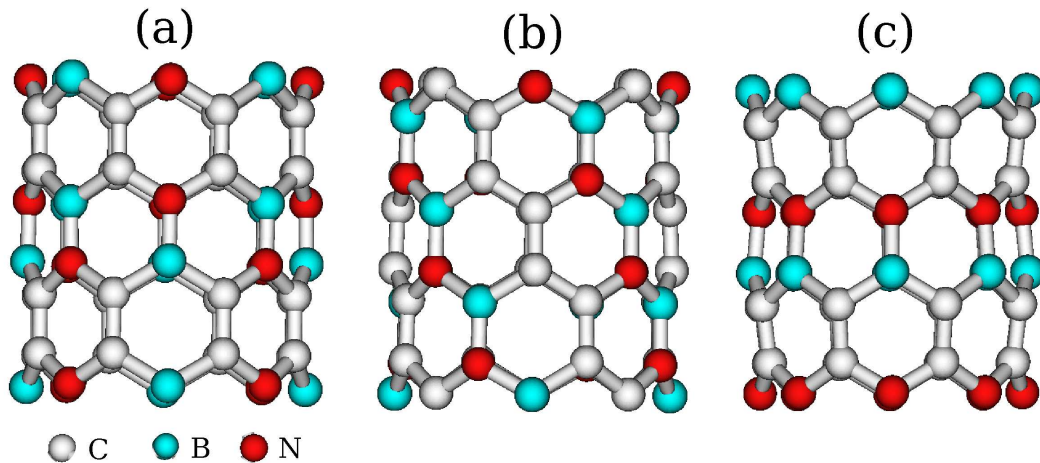


Figura 3.1: Geometria do nanotubo de BC_2N (4,0), considerando as três estruturas mais estáveis. (a) Tipo I, (b) Tipo II e (c) Tipo III. Os átomos vermelhos são N, os azuis são B e os átomos cinzas são C.

Para a folha de BC_2N , observamos que as distâncias de ligação C-C, C-B, C-N e B-N são de 1,44 Å, 1,53 Å, 1,40 Å e 1,45 Å, respectivamente. Enquanto que nos tubos de BC_2N estas distâncias são alteradas (cerca de 1% maior), devido ao efeito de curvatura dos tubos. Também podemos comparar os raios covalentes dos átomos de C, B e N onde: C = 0,76 Å (sp^3), C = 0,73 Å (sp^2), C = 0,69 Å (sp), B = 0,84 Å e N = 0,71 Å [80], os quais possuem raios covalentes similares.

Materiais com ligações covalentes sp^2 podem apresentar estruturas eletrônicas bem distintas, como é o caso da camada de grafite que é condutora enquanto a camada de nitreto de boro hexagonal (h-BN), é um isolante de *gap* amplo. A substituição completa do carbono em folhas de grafite por átomos de boro e nitrogênio leva à formação do nitreto de boro hexagonal. Como visto no capítulo de introdução é possível, através de técnicas experimentais, substituir parcialmente átomos de carbono por átomos de boro e nitrogênio em folhas de grafite, levando à formação de folhas de $B_xC_yN_z$ de estequiometrias distintas. Estas estruturas apresentam propriedades eletrônicas intermediárias entre o grafite e o BN hexagonal, as quais podem ser de grande interesse para aplicações tecnológicas diversas.

Para analisarmos as propriedades eletrônicas das folhas de C, BN e BC_2N utilizamos um célula unitária com dimensões de 20,13 e 17,43 Å nas direções x e y e, para evitarmos a interação entre as folhas, a célula possui 6,10 Å na direção z. Nesta particular construção os pontos X e M estão localizados no centro de uma aresta e no vértice da zona de Brillouin que possui simetria retangular como pode ser observado na Figura (3.2

(b)).

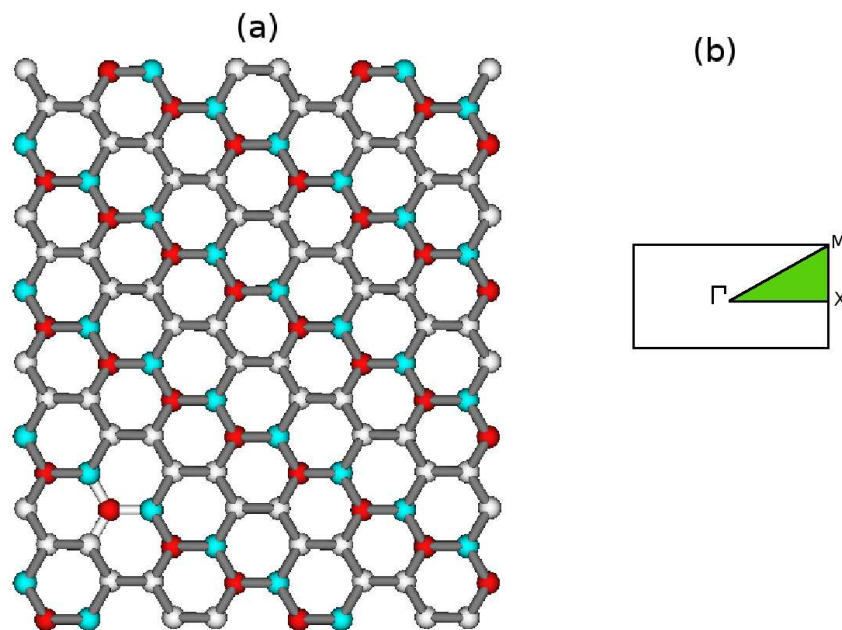


Figura 3.2: Representação da folha de BC_2N usada como célula unitária em (a) e zona de Brillouin correspondente em (b).

Apresentamos na Figura (3.3) as estruturas de bandas das folhas de C, BN e BC_2N para fins de comparação. Pelas estruturas de bandas das folhas de C, BN e BC_2N podemos comprovar que a folha de BC_2N apresenta propriedades intermediárias entre as folhas de C e de BN, ou seja, a folha de C é condutora com cruzamento das bandas em um ponto 0,66 ao longo da linha $\overline{\Gamma X}$. Enquanto as folhas de BN e BC_2N apresentam um comportamento isolante com *gap* de 4,6 eV e 1,6 eV, respectivamente. É interessante ressaltar aqui, que o *gap* de energia da folha de BN é da ordem de 4,6 eV e quando a folha é enrolada para formar um tubo de BN *zigzag* o *gap* de energia destes tubos aumenta à medida que o diâmetro do tubo aumenta enquanto que os tubos de BN *armchair* permanecem com o *gap* de energia praticamente constante [81]. Já o *gap* de energia dos nanotubos de BC_2N aumenta à medida que o diâmetro dos nanotubos aumentarem sendo que o valor do *gap* de energia destes tubos converge para o valor do *gap* da folha de BC_2N , conforme resultados obtidos por Pan e colaboradores [82,83].

É possível perceber que, usando uma célula unitária convencional para a folha de C (2 átomos e simetria hexagonal) o cruzamento das bandas ocorre no ponto X da zona de Brillouin hexagonal. Isto significa que o *folding* da zona de Brillouin faz com que este

ponto esteja localizado a cerca de 0,66 da linha $\overline{\Gamma X}$ na zona de Brillouin utilizada.

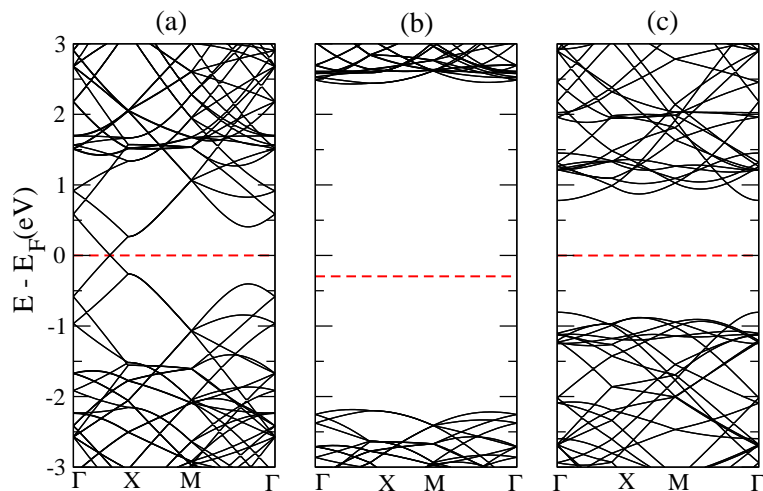


Figura 3.3: Estruturas de banda das camadas de grafite em (a), de BN em (b) e de BC_2N em (c).

Após a análise das estruturas de banda das monocamadas apresentamos na Figura(3.4) as estruturas de banda dos nanotubos *zigzag* (4,0) e *armchair* (3,3) do tipo II.

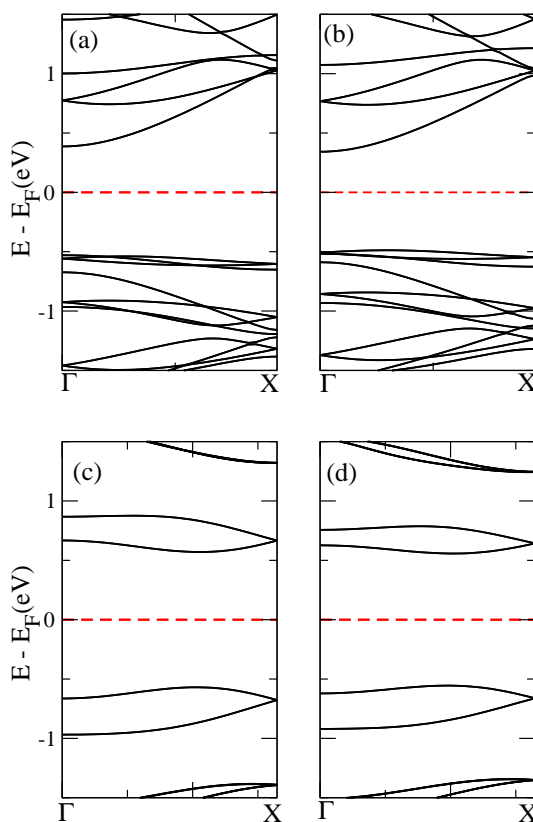


Figura 3.4: Estruturas de banda dos nanotubos de BC_2N do tipo II. Em (a) e (b) nanotubo *zigzag* (4,0) com bases DZ e DZP, respectivamente. Em (c) e (d) nanotubo *armchair* (3,3) com bases DZ e DZP, respectivamente. A linha tracejada em vermelho indica o nível de Fermi.

Como pode ser visto na Figura (3.4) as estruturas de bandas dos nanotubos *zigzag* (4,0) e *armchair* (3,3) não sofrem alterações significativas quando usamos bases DZ e DZP, pois quando estamos usando base DZ o tubo (4,0) apresenta um *gap* direto de 0,90 eV ao longo do ponto Γ , enquanto o tubo *armchair* (3,3) tem um *gap* direto de 1,15 eV em um ponto em torno de 0,6 ao longo da direção $\overline{\Gamma X}$. Já com base DZP as alterações no *gap* são mínimas, ou seja, para o tubo (4,0) o *gap* é direto de 0,85 eV ao longo do ponto Γ e o tubo (3,3) também possui um *gap* direto de 1,10 eV em um ponto em torno de 0,6 ao longo da direção $\overline{\Gamma X}$.

Fazendo a análise da densidade de carga no topo da banda de valência (Figura 3.5) podemos observar que há maior concentração de carga sobre os átomos de C_I (ligado a um B e a dois C), enquanto a densidade de carga para o fundo da banda de condução esta principalmente localizada sobre os átomos de C_{II} (ligado a um N e a dois C), Figura (3.6). Isto significa que os átomos de C_I comportam-se como ânion e os átomos de C_{II} comportam-se como cátion e este comportamento ocorre tanto para os nanotubos *zigzag* (4,0) como para os *armchair* (3,3). Estes resultados concordam com os resultados existentes na literatura e em particular como os resultados obtidos por Pan e colaboradores [82, 83], onde um grande número de nanotubos com diferentes diâmetros e quiralidades foram analisados.

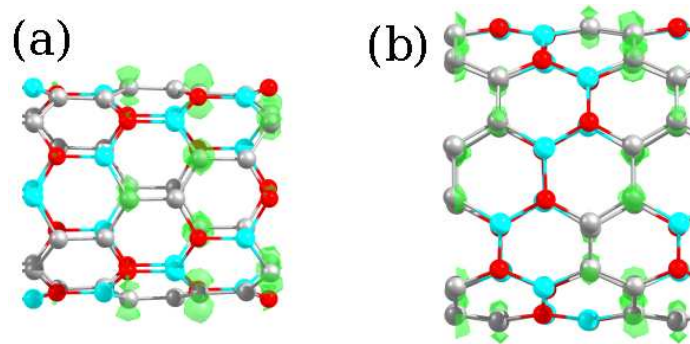


Figura 3.5: Densidade de carga do topo da banda de valência (em verde) para os tubos *zigzag* em (a) e *armchair* em (b). A curva de nível usada para o tubo (4,0) e (3,3) foi de $0,003756 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ e $0,002608 \text{ eV}/\text{\AA}^3$, respectivamente. Átomo de C são representados por esferas cinzas, N por esferas vermelhas e B por esferas azuis.

Uma análise similar sobre a contribuição dos átomos para a banda de valência e para a banda de condução pode ser feita calculando a densidade de estados (total) e projetando em cada um dos átomos (PDOS). A Figura (3.7) mostra os resultados obtidos para

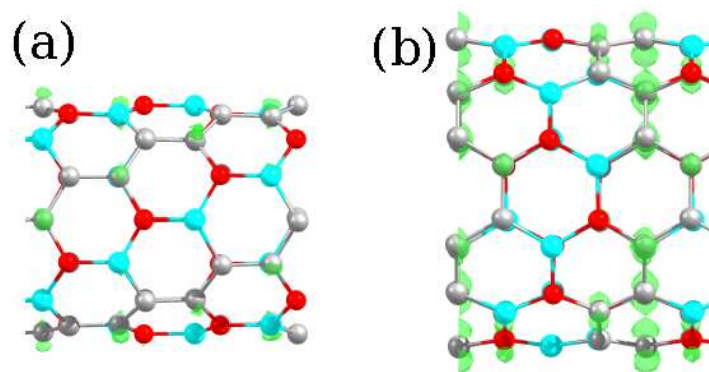


Figura 3.6: Densidade de carga (em verde) do fundo da banda de condução para os tubos *zigzag* em (a) e *armchair* em (b). A curva de nível usada para o tubo (4,0) e (3,3) foi de $0,003756 \text{ eV/\text{Å}^3}$ e $0,002608 \text{ eV/\text{Å}^3}$, respectivamente.

a PDOS. Podemos observar que os átomos de C_I apresentam uma grande contribuição nas imediações do topo da banda de valência enquanto os átomos de C_{II} apresentam uma maior contribuição nas imediações do fundo da banda de condução. Estes resultados são obtidos para o nanotubo de BC_2N (4,0) porém o nanotubo *armchair* apresenta as mesmas características. Na Figura (3.8) temos a densidade de estados eletrônicos para o nanotubo *zigzag* (4,0).

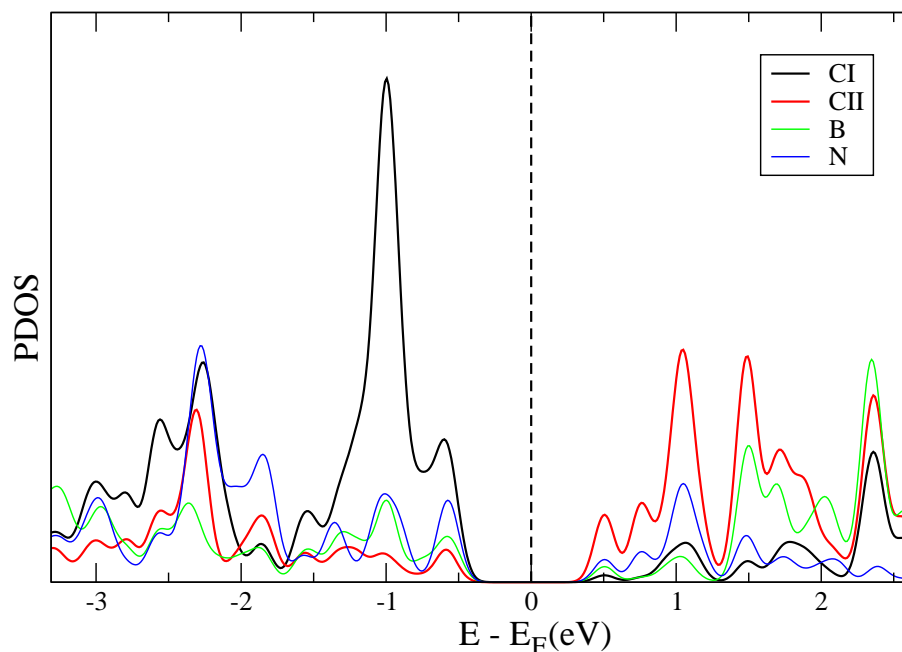


Figura 3.7: Densidade de Estados Eletrônicos Projetada (PDOS) para o nanotubo de BC_2N (4,0).

Uma vez tendo feito o estudo das principais propriedades para os nanotubos de

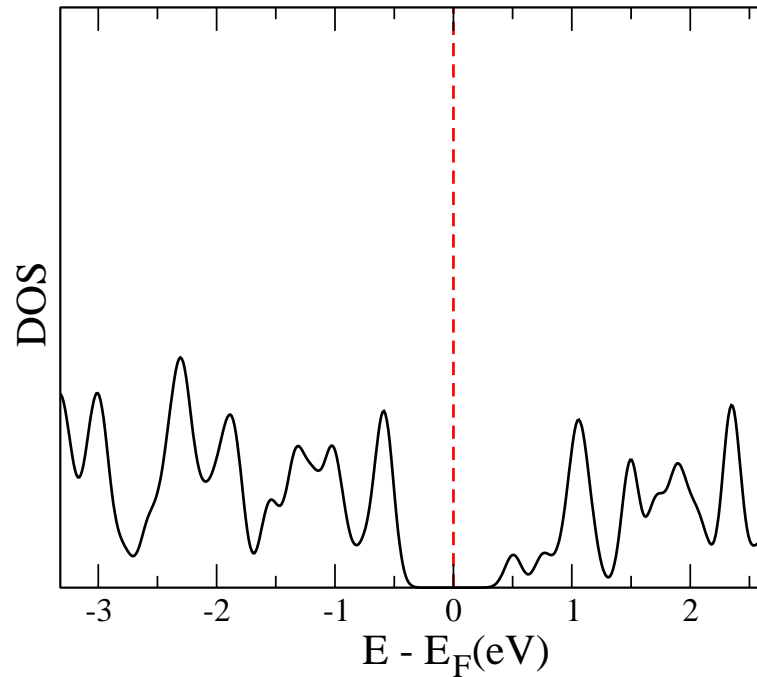


Figura 3.8: Densidade de Estados Eletrônicos (DOS) para o nanotubos de BC_2N (4,0).

BC_2N , passaremos a estudar a estabilidade e as propriedades eletrônicas de antissítios e vacâncias em nanotubos de BC_2N do tipo II.

3.3 Antissítios em nanotubos de BC_2N

Antissítios são provavelmente os defeitos mais comuns em nanotubos ternários devido ao fato desses tubos serem crescidos fora do equilíbrio termodinâmico. Estudamos a estabilidade e as propriedades eletrônicas dos oito possíveis antissítios em nanotubos de BC_2N , ilustrados na Figura (3.9).

(i) Boro no sítio do carbono (B_{CI} e B_{CII}). Neste caso, existem duas configurações diferentes: antissítio B_{CI} , o átomo de C_I que inicialmente estava ligado a dois átomos de carbono e a um átomo de boro, agora possui o átomo de B em seu sítio, logo a nova configuração passa a ser, boro ligado a dois átomos de carbono e a um átomo de boro, formando duas ligações C-B e uma ligação B-B; antissítio B_{CII} , o átomo de C_{II} que estava inicialmente ligado a dois átomos de carbono e a um átomo de nitrogênio, agora possui o átomo de B em seu sítio, que está ligado a dois átomos de carbono e a um átomo de nitrogênio, formando duas ligações C-B e uma ligação B-N.

(ii) Nitrogênio no sítio do carbono (N_{CI} e N_{CII}). Também temos duas configurações distintas para serem estudadas neste caso. Quando o átomo de N ocupa o sítio do C_I (N_{CI}), temos a formação de duas ligações C-N e uma ligação B-N. Para o N no sítio do C_{II} (N_{CII}), ocorre a formação de duas ligações C-N e uma N-N.

(iii) Carbono nos sítios do boro e do nitrogênio (C_B e C_N). O átomo de B que inicialmente estava ligado a dois átomos de nitrogênio e a um átomo de carbono, agora possui o átomo de C em seu sítio (C_B) e fará ligações com dois átomos de nitrogênio e um átomo de carbono, formando duas ligações C-N e uma ligação C-C. O átomo de N que inicialmente estava ligado a dois átomos de boro e a um átomo de carbono, agora possui o átomo de C em seu sítio (C_N) que fará ligações com dois átomos de boro e um átomo de carbono, formando duas ligações C-B e uma ligação C-C.

(iv) Boro no sítio do nitrogênio (B_N) e nitrogênio no sítio do boro (N_B). Quando o átomo de B ocupa o sítio do átomo de nitrogênio, temos a formação de duas ligações B-B e uma C-B. Já para o caso do N no sítio do átomo de boro, temos a formação de duas ligações N-N e uma C-N.

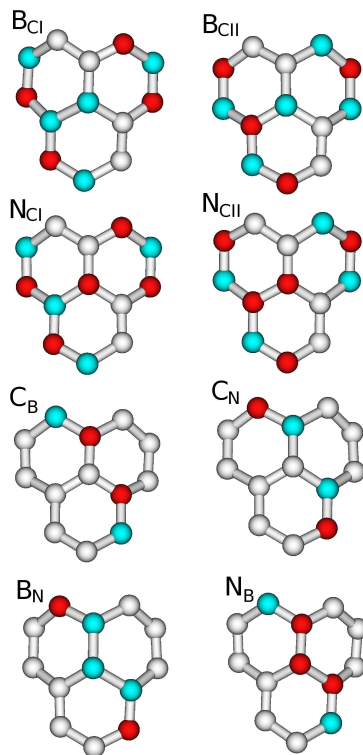


Figura 3.9: Ilustração da formação de novas ligações quando antissítios estão presentes em nanotubos de BC_2N do tipo II.

A seguir apresentamos nossos resultados para os antissítios.

3.3.1 Estabilidade

Para investigarmos a estabilidade dos antissítios, calculamos a energia de formação, de acordo com o procedimento descrito na seção 3.1. Considerando as condições de crescimento rico em B ou rico em N, assim podemos simular os ambientes mais favoráveis onde os antissítios poderão ser formados. Os resultados para as energias de formação dos antissítios sob condições de crescimento rico em B ou rico em N estão na Tabela (3.1).

Tabela 3.1: Energias de formação para os antissítios nos nanotubos de BC_2N *zigzag* (4,0) e *armchair* (3,3) sob condições de crescimento rico em B ou rico em N.

Antissítios	E_{form} (eV)			
	(4,0)		(3,3)	
	Rico em B	Rico em N	Rico em B	Rico em N
B_{CI}	1,10	4,33	1,28	4,51
B_{CII}	-0,23	3,00	-0,31	2,92
N_{CI}	2,73	-0,50	3,06	-0,17
N_{CII}	4,24	1,01	4,46	1,23
C_B	2,95	-0,28	3,24	0,01
C_N	-0,07	3,16	-0,08	3,14
B_N	1,52	7,99	2,12	8,58
N_B	7,81	1,35	7,97	1,50

Com a análise das energias de formação para os antissítios nos nanotubos de BC_2N percebemos que, B_C e N_C apresentam energias de formação mais baixas tanto no nanotubo (3,3) como no nanotubo (4,0), particularmente B_{CII} (rico-B) e N_{CI} (rico-N) apresentam valores negativos, mostrando alta estabilidade dos defeitos. A energia de formação mais baixa observada para B_{CII} e N_{CI} em ambos os tubos deve estar associada à formação de novas ligações B-N. Enquanto que para o caso dos antissítios B_{CI} e N_{CII} , que possuem alta energia de formação, as novas ligações formadas são B-B e N-N. A energia de formação negativa para B_{CII} e N_{CI} indica que uma estequiometria diferente de BC_2N , para os nanotubos de BCN pode ocorrer ($B_xC_yN_z$, com x, y e z não necessariamente x=1, y=2 e

$z=1$), como recentemente foi sugerido por cálculos *ab-initio* de Azevedo e colaboradores [84,85]. Convém ressaltar aqui, que para o caso onde não houve a formação de ligações do tipo B-B e N-N não observamos uma grande relaxação estrutural, porém quando estas ligações estão presentes há uma grande relaxação nas proximidades do defeito chegando até a segundos vizinhos.

Agora, no caso dos antissítios N_{CI} , B_{CII} , C_B , C_N novas ligações C-B, C-N, B-N e C-C estão presentes, conforme ilustra a Figura (3.9). As distâncias de ligação entre os antissítios e seus vizinhos são da mesma ordem das distâncias de ligação nos tubos sem a presença de antissítios, ou seja, não houve uma grande relaxação estrutural. Isto ocorre devido ao fato dos átomos de C, B e N possuírem raios covalentes similares. Agora no caso dos antissítios B_{CI} e N_{CII} temos a presença de ligações do tipo B-B (B_{CI}) e N-N (N_{CII}). Como a distância de ligação N-N na molécula de N_2 é de 1,25 Å e no nanotubo com defeito obtivemos a distância N-N de 1,45 Å, se compararmos com o tubo sem defeito, temos que a distância de ligação original C-N é de 1,41 Å, logo teremos uma pequena relaxação do sistema e a ligação N-N no nanotubo é mais fraca que a ligação N-N na molécula de N_2 . Para o defeito B_{CI} temos uma ligação B-B. Na fase cristalina α -B as distâncias B-B são de 1,73 Å e no nanotubo com defeito obtivemos a distância de ligação B-B de 1,66 Å. No nanotubo sem defeito a ligação original é C-B com distância de 1,54 Å, assim observamos maior relaxação do sistema ao redor do defeito.

Para os antissítios B_N e N_B temos a presença de duas ligações B-B (B_N) e N-N (N_B), além disso, o sistema irá diferir por dois elétrons com relação ao sistema sem defeito. Estes dois efeitos juntos fazem com que haja uma grande relaxação estrutural do sistema e mudanças profundas na estrutura eletrônica devem ser observadas, o que está de acordo com o fato destes defeitos apresentarem maior energia de formação entre todos os antissítios estudados.

3.3.2 Propriedades Eletrônicas

A análise da parte eletrônica dos antissítios nos nanotubos de BC_2N é feita principalmente através da estrutura de bandas e da densidade de estados. Os antissítios mais favoráveis energeticamente nos tubos (3,3) e (4,0) são B_{CII} e N_{CI} , os quais introduzem níveis de energia nas proximidades do topo da banda de valência e do fundo da banda de

condução, sugerindo a presença de defeitos rasos com características aceitadoras e doadoras, respectivamente. A dispersão nesses níveis ao longo de $\overline{\Gamma X}$, está associada à alta concentração de defeitos nos nanotubos. O nível mais alto ocupado, próximo ao topo da banda de valência, para B_{CII} no tubo (3,3) apresenta uma dispersão em torno de 0,1 eV, enquanto que para o N_{CI} no tubo (4,0) o nível próximo ao fundo da banda de condução tem uma dispersão em torno de 0,5 eV. Assim, em nanotubos com menor concentração de defeitos a dispersão deverá diminuir gerando estados de defeitos com menor dispersão. Para confirmar isto, estudamos o N_{CI} no tubo (4,0) dobrando o tamanho da supercélula ao longo do eixo do tubo. Neste caso, a concentração de defeitos passa a ser aproximadamente 0,03 defeitos/Å. Nossos resultados mostram que a dispersão do nível mais alto ocupado diminui para 0,1 eV, demonstrando assim a deslocalização do nível de defeito, ou seja, mostrando que estes níveis são defeitos rasos.

Notamos também que os antissítios B_{CII} , C_N , N_{CI} e C_B nos tubos *armchair* e *zigzag* apresentam as mesmas propriedades eletrônicas, caracterizando-se por defeitos com características aceitadoras e doadoras, como mostra a Figura (3.10).

Analisando a PDOS podemos observar que o antissítio C_B apresenta características doadoras, com o átomo do sítio de defeito (C_B) possuindo uma maior contribuição aos estados próximos ao topo da banda de condução, como pode-se observar pela Figura (3.11). Nesta figura apresentamos também a contribuição dos átomos vizinhos ao antissítio (N e C) e de dois átomos de C (C_I e C_{II}) distantes do defeito para efeitos de comparação. Contudo, ao analisarmos a PDOS observamos que existe um pico mais acentuado na região a cerca de 0,5 eV do topo da banda de condução devido à presença do antissítio C_B . A contribuição dos dois átomos de C distantes ao antissítio estão representados pela parte hachurada na PDOS. Isto também é observado na DOS que esta apresentada na Figura (3.12) onde existe um pico em torno de 1 eV na banda de condução, devido à presença do defeito.

Esta mesma análise foi feita para os demais defeitos que possuem características de níveis rasos, mas para evitar discussões repetitivas, não serão apresentadas.

Por outro lado, os antissítios (B_{CI} , N_{CII} , B_N e N_B), os quais introduzem ligações B-B e N-N nos nanotubos, dão origem a níveis de defeitos profundos presentes no *gap* como pode ser observado nas estruturas de bandas apresentadas na Figura (3.13).

Outro ponto que pode ser observado é que os antissítios B_{CI} no tubo (3,3) e N_{CII}

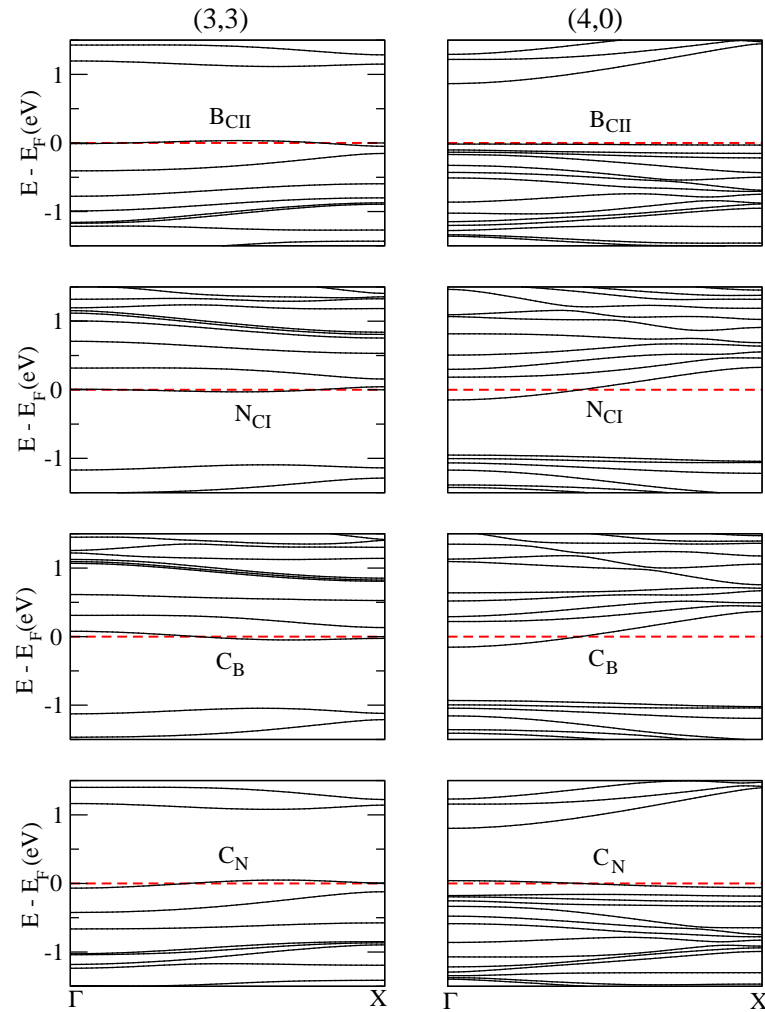


Figura 3.10: Estrutura de bandas para os antissítios B_{CII} , N_{CI} , C_B e C_N no nanotubos *zigzag* e *armchair*.

no tubo (4,0) apresentam características metálicas, ou seja, nestes defeitos não houve a quebra de degenerescência de spin para um sistema com um número ímpar de elétrons. No caso do B_{CI} no tubo (4,0), houve quebra de degenerescência de spin e desta forma o caráter semicondutor do nanotubo não é alterado. Já o N_{CII} no tubo (3,3) apresenta características semimetálicas devido ao pequeno desdobramento de spin observado. Este efeito também será observado na adsorção de hidrogênio em nanotubos de BC_2N e será discutido no capítulo seguinte. Conforme a PDOS na Figura (3.14) temos um nível acentuado em torno do nível de Fermi, o que comprova que o sistema possui características metálicas quando temos o antissítio B_{CI} presente no nanotubo. A parte hachurada na PDOS representa a contribuição dos dois átomos de C (C_I e C_{II}) distantes do defeito. Pela Figura (3.15), podemos observar que a banda de valência possui um pico em torno

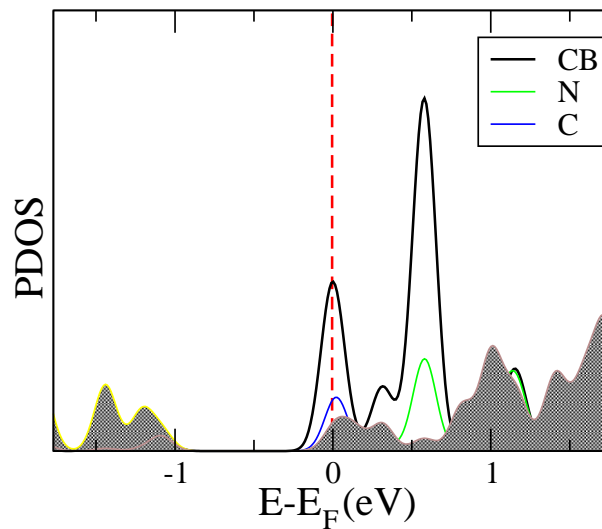


Figura 3.11: Densidade de Estados Eletrônicos Projetada (PDOS) para o nanotubo de BC_2N *armchair* (3,3) com o antissítio C_B . A parte hachurada representa a contribuição dos átomos de C (C_I e C_{II}) longe do defeito.

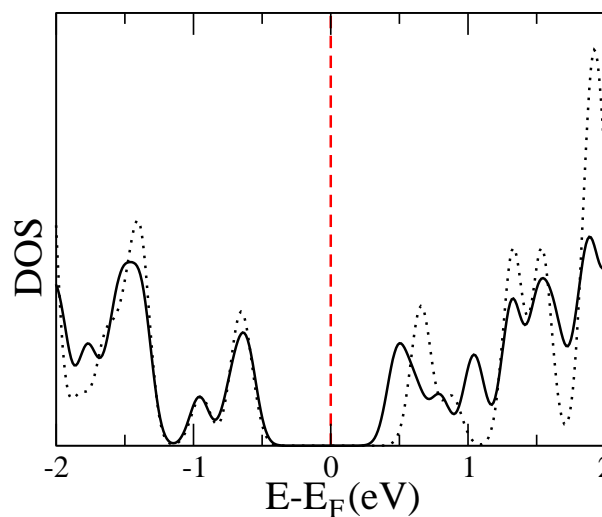


Figura 3.12: Densidade de Estados (DOS) para o nanotubo de BC_2N *armchair* (3,3) com o antissítio C_B . A linha pontilhada representa a DOS do sistema sem defeito enquanto a linha contínua representa a DOS do sistema com defeito.

de 0,2 eV e, desta forma, o sistema tem a banda de valência alterada quando comparada com o sistema sem defeito que é representado por linhas pontilhadas.

Provavelmente os resultados mais importantes para a parte eletrônica é que alguns antissítios podem gerar níveis rasos e com isso teremos um semiconductor do tipo p ou n devido à presença de antissítios. De acordo com esses resultados apresentaremos a seguinte sugestão para a presença de níveis rasos:

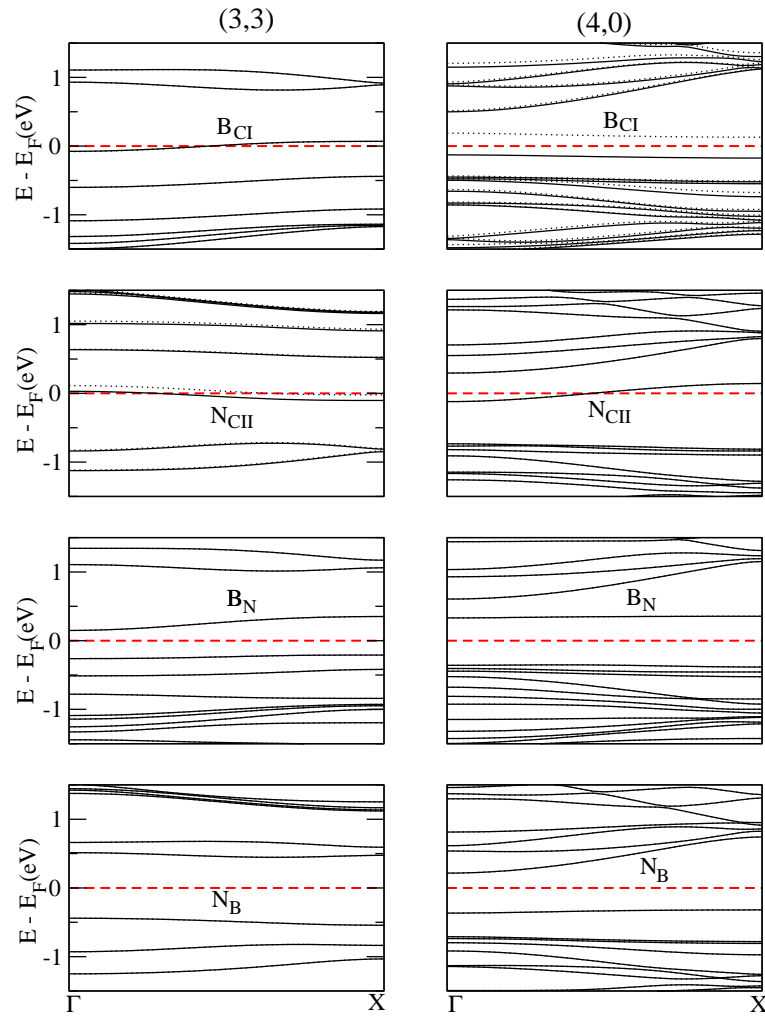


Figura 3.13: Estrutura de bandas para os antissítios B_{CI} , N_{CII} , B_N e N_B nos nanotubos *zigzag* e *armchair*. As linhas pontilhadas indicam que a estrutura de banda é para os níveis de energias com spin *down* enquanto que as linhas contínuas indicam que a estrutura de banda é para os níveis de energias com spin *up*.

(i) a diferença na valência entre o átomo no sítio do defeito e o átomo originalmente presente neste sítio, (no caso sem defeito) deve ser um.

(ii) no caso dos antissítios que dão origem a defeitos rasos temos que ligações do tipo C-C e B-N, adicionais serão criadas. Nestes antissítios, diferentemente dos nanotubos BC_2N do tipo II sem defeitos, encontramos átomos de C ligados a apenas um átomo de C e a dois átomos de B (C_N) ou a dois N (C_B). Temos também um átomo de B (N) ligado a apenas um átomo de N (B) e a dois átomos de C, que são os antissítios B_{CII} e N_{CI} . Lembrando que em nanotubos de BC_2N do tipo II sem defeitos sempre temos um átomo de C ligado a dois átomos de C e a um B ou a um N e cada B(N) ligado a apenas a um átomo de C e a dois N(B).

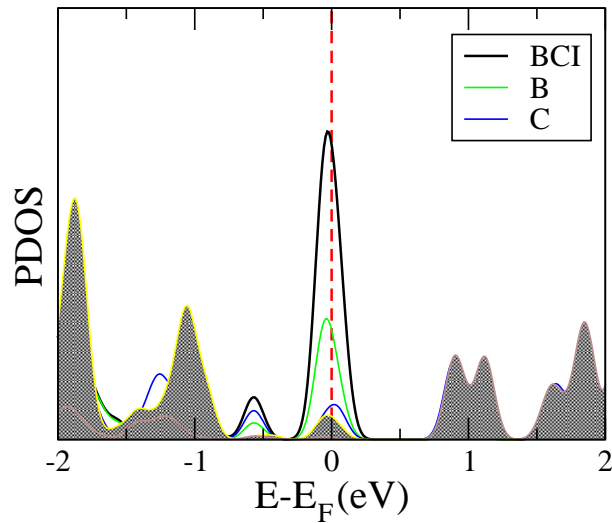


Figura 3.14: Densidade de Estados Eletrônicos Projetada (PDOS) para o nanotubo de BC_2N *armchair* (3,3) com o antissítio B_{CI} . A parte hachurada representa a contribuição dos átomos de C (C_I e C_{II}) longe do defeito, a linha preta representa a contribuição do defeito (B_{CI}), a linha verde representa a contribuição do átomo de B e a linha azul representa a contribuição do átomo de C.

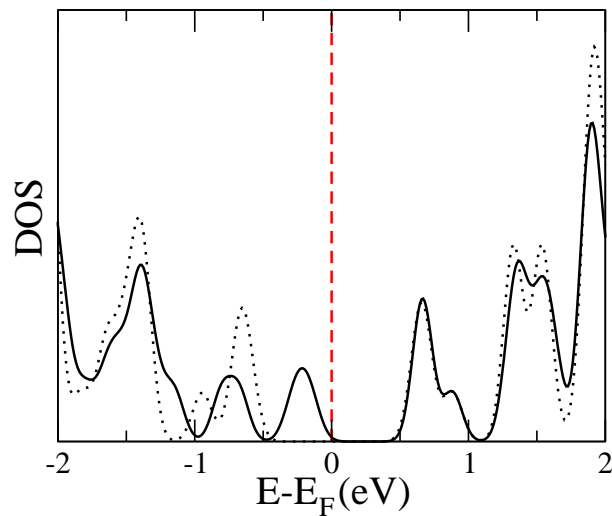


Figura 3.15: Densidade de Estados (DOS) para o nanotubo de BC_2N *armchair* (3,3) com o antissítio B_{CI} . A linha pontilhada representa a DOS do sistema sem defeito enquanto a linha contínua representa a DOS do sistema com defeito. O nível de Fermi para o sistema com defeito está indicado por uma linha vertical tracejada em energia igual a zero.

Estas duas condições também deverão ser uma exigência para se obter antissítios mais estáveis, pois estes antissítios foram os que apresentaram as mais baixas energias de formação.

Os antissítios B_N e N_B foram os que apresentaram mais alta energia de formação, indicando que estes são os menos prováveis de serem encontrados. A estrutura de bandas

para os antissítios B_N e N_B nos nanotubos *zigzag* e *armchair*, apresentada na Figura (3.13), mostra uma menor dispersão nos níveis de defeitos, indicando estados de defeitos altamente localizados conforme é possível observar através da densidade de carga nas Figuras (3.16) e (3.17) o que caracteriza defeitos profundos. Esses antissítios não mudam

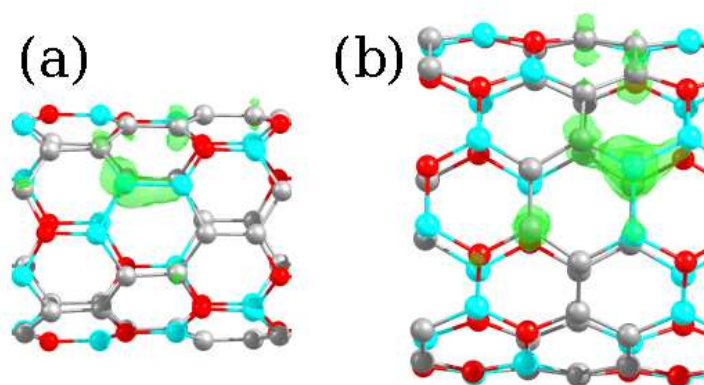


Figura 3.16: Representação da densidade de carga para o antissítio B_N para os nanotubos *zigzag* em (a) e *armchair* em (b). A densidade de carga esta localizada sobre o nível do defeito (nível mais baixo vazio). A curva de nível usado para o tubo (4,0) e (3,3) foi de $0,005408 \text{ eV}/\text{\AA}^3$.

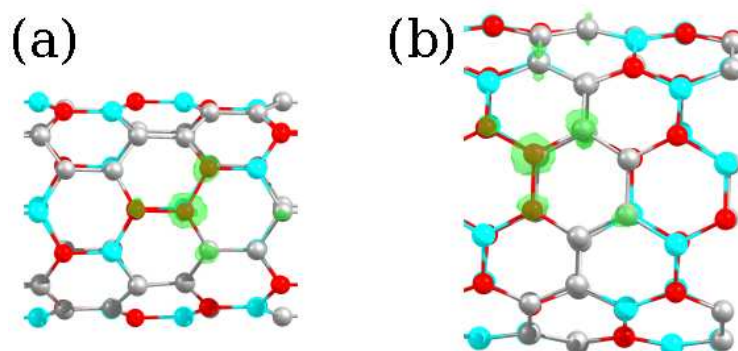


Figura 3.17: Representação da densidade de carga para o antissítio N_B para os nanotubos *zigzag* em (a) e *armchair* em (b). A densidade de carga esta localizada sobre o nível do defeito (nível mais alto ocupado). A curva de nível usada para o tubo (4,0) e (3,3) foi de $0,01121 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ para ambos os tubos.

o caráter semicondutor dos nanotubos. Este diferente comportamento eletrônico pode ser entendido pela formação de duas ligações B-B e N-N entre os antissítios e seus vizinhos mais próximos, para os antissítios B_N e N_B . De fato, resultados teóricos de antissítios em nanotubos de BN [86,87], mostram que B_N (N_B) apresentam energias de formação mais altas originando níveis profundos no *gap*, enquanto a densidade de carga associada a esses

níveis está principalmente localizada nas ligações B-B e N-N, ou seja, os antissítios B_N e N_B em nanotubos de BN apresentam comportamento similares aos encontrados para os nanotubos de BC_2N .

É importante notar que os níveis profundos são também encontrados para os antissítios B_{CI} e N_{CII} tanto para os nanotubos *zigzag* como *armchair* onde ligações B-B e N-N são formadas, sendo esta a tendência para o aparecimento de níveis profundos na banda, quando antissítios estiverem presentes.

A possibilidade de criar níveis aceitadores e doadores induzidos por antissítios C_B e C_N em nanotubos de BC_2N do tipo II já foi investigada por Miyamoto e colaboradores [3], usando a aproximação *tight-binding*. As principais propriedades eletrônicas apresentadas por estes antissítios indicam um nível aceitador (localizado a 0,03 eV acima do topo da banda de valência) e um nível doador (localizado a 0,03 eV abaixo do fundo da banda de condução) para os antissítios C_N e C_B , respectivamente, mostrando que os átomos de C comportam-se como impurezas rasas nos sítios do N e do B em nanotubos de BC_2N . Nossos cálculos para os mesmos antissítios no tubo (3,3) concordam qualitativamente bem com os resultados apresentados por Miyamoto e colaboradores, mostrando níveis de defeitos induzidos próximos ao fundo da banda de condução e ao topo da banda de valência. Porém, encontramos que C_N (C_B) tem energia de formação de 0,23 eV (0,18 eV) mais alta que B_{CII} (N_{CI}) sob condições rica em B (rica em N). Portanto, nossos resultados mostram que B_{CII} e N_{CI} deverão ser energeticamente mais favoráveis que C_N e C_B apresentando similares propriedades aceitadoras e doadoras.

Estes resultados apresentados para antissítios em BC_2N mostram que estes nanotubos podem apresentar propriedades superiores àquelas apresentadas por nanotubos de carbono, ou seja, níveis rasos são essenciais na construção de dispositivos eletrônicos (transistores) de dimensões nanométricas que podem ser obtidos em BC_2N . No caso de nanotubos de carbono a dopagem por B e N deveria produzir efeitos similares. Contudo, os resultados mostram uma maior energia de formação dos defeitos e os níveis aceitadores (B_C) e (N_C) são mais localizados, ou seja, níveis rasos como acontece com alguns antissítios em nanotubos de BC_2N não são observados em nanotubos de carbono.

Como foi apresentado na introdução deste capítulo, checamos nossa base usando uma base DZP e também a aproximação GGA em comparação com LDA para o defeito C_N . A Figura (3.18) ilustra a estrutura de bandas obtida com DZP para as aproximações

GGA e LDA. Podemos observar que as características aceitadoras são sempre observadas.

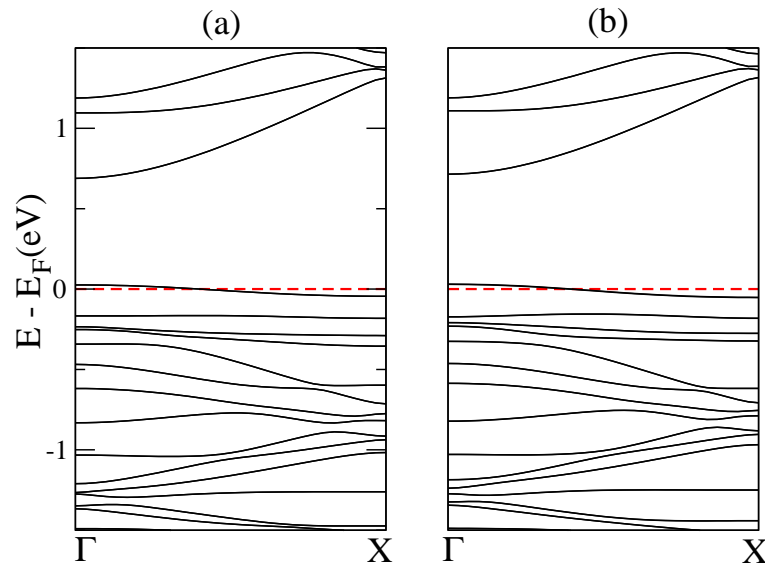


Figura 3.18: Estrutura de bandas para o antissítio C_N no tubo (4,0) em (a) com base DPZ e LDA e em (b) base DZP e GGA.

A seguir, apresentaremos os nossos estudos para outro tipo de defeito que são as vacâncias e que da mesma forma, que para nanotubos de carbono e nanotubos de nitreto de boro, têm grande probabilidade de serem encontradas em nanotubos de BC_2N , com forte influência nas propriedades eletrônicas destes nanotubos.

3.4 Vacâncias em nanotubo de BC_2N

Vacâncias em nanotubos são outros defeitos muito comuns e que podem ser formados durante o processo de síntese ou podem ser artificialmente induzidos por irradiação. Quando vacâncias são induzidas em nanotubos, defeitos complexos do tipo wigner [88] podem ser criados. Estes defeitos podem ser muito importantes em feixes (*bundles*) de nanotubos, por aumentarem a interação entre eles. Recentemente, propriedades estruturais e eletrônicas de vacâncias em nanotubos de carbono [89,90], BN [86,87], SiC [91] e GaN [92] foram investigadas por cálculos *ab initio* e os resultados mostram que as propriedades dos nanotubos são modificadas na presença de vacâncias.

Quando um átomo é removido da estrutura do nanotubo, três átomos ficam, com uma ligação pendente, levando o sistema todo a conter três ligações pendentes em torno

da vacância não otimizada. Quando o sistema é totalmente otimizado as estruturas locais reconstróem-se de tal maneira que duas das três ligações pendentes recombinaem-se formando um pentágono e restando um átomo com uma ligação pendente. Esta configuração é conhecida na literatura como 5-1DB. O átomo com uma ligação pendente move-se ligeiramente para fora da superfície do tubo e este átomo, ligado a apenas outros dois átomos (átomo com ligação pendente) irá controlar as propriedades eletrônicas do tubo com defeito, o que tipicamente origina níveis profundos no *gap* do nanotubo, assim alterando as propriedades eletrônicas.

Estudamos as quatro possibilidades de vacâncias nos nanotubos de BC_2N : vacâncias de carbono (V_{CI} e V_{CII} , vacância de boro (V_B) e vacância de nitrogênio (V_N).

(i) Vacância de C_I nos nanotubos de BC_2N (4,0) e (3,3). Quando o átomo de C_I é removido da estrutura do nanotubo (4,0), os átomos que ficam com uma ligação pendente são dois átomos de C e um átomo de B. Após otimizar a estrutura, o átomo que fica com a ligação pendente é o carbono que fica ligado a um átomo de C e a um átomo de N. A nova ligação formando o pentágono é C-B com comprimento de ligação de 1,62 Å. Para a vacância de C_I no tubo (3,3), quando o átomo de C_I é removido da estrutura, temos a mesma configuração ao redor da vacância que no caso do nanotubo (4,0). Porém, neste caso, o átomo com a ligação pendente é o N que está ligado a um átomo de B e a um átomo de C. A nova ligação formando o pentágono é B-N, com comprimento de ligação de 1,58 Å. Pode-se observar que, neste caso, o átomo com a ligação pendente deveria ser o C ou o B e a nova ligação formando o pentágono deveria ser C-B ou C-C, mas como o sistema têm preferência para formar uma nova ligação B-N, tivemos, neste caso uma reconstrução um pouco mais complexa.

(ii) Vacância de C_{II} nos nanotubos (4,0) e (3,3). Quando um átomo de C_{II} é removido da estrutura do nanotubo (4,0) os átomos que estão com ligações pendentes são, dois átomos de C e um átomo de N. Após otimizar a estrutura, o átomo que permanece com a ligação pendente é o átomo de C que está ligado a um átomo de C e a um átomo de B. A nova ligação dando origem ao pentágono é C-N, com comprimento de ligação de 1,44 Å. Para a vacância de C_{II} no nanotubo (3,3), o átomo com a ligação pendente é o N que está ligado a dois átomos de B e a nova ligação formando o pentágono é C-C com comprimento de ligação de 1,51 Å. Lembramos que, no caso dos nanotubos de carbono, a reconstrução ao redor da vacância depende da quiralidade, no caso dos nanotubos *zigzag*,

a nova ligação formando o pentágono é preferencialmente perpendicular ao eixo do tubo enquanto que para o caso dos nanotubos *armchair* a nova ligação que forma o pentágono faz um certo ângulo quiral com o eixo do tubo [93]. Em nosso trabalho, para o caso dos nanotubos de BC₂N, observa-se um comportamento similar (Figuras (3.19) e (3.20)).

(iii) Vacância de B nos nanotubos (4,0) e (3,3). Quando um átomo de B é removido da estrutura do nanotubo (4,0) os átomos com as ligações pendentes são dois átomos de N e um átomo de C. Após otimizar a estrutura, o átomo com a ligação pendente é o N que esta ligado a um átomo de B e a um átomo de C. A nova ligação dando origem ao pentágono é C-N, com comprimento de ligação de 1,50 Å. Para a vacância de B no nanotubo (3,3), o átomo com a ligação pendente é o N que está ligado a um átomo de C e a um átomo de B e a nova ligação formando o pentágono é C-N, com comprimento de ligação de 1,52 Å.

(iv) Vacância de N nos nanotubos (4,0) e (3,3). Quando um átomo de N é removido da estrutura do nanotubo (4,0), os átomos com as ligações pendentes são dois átomos de B e um átomo de C. Após a otimização, o átomo que permanece com a ligação pendente é o átomo de B que está ligado a um átomo de N e a um átomo de C sendo que a nova ligação dando origem ao pentágono é C-B, com comprimento de ligação de 1,65 Å. Para a vacância de B no tubo (3,3), o átomo com ligação pendente é o B que esta ligado a um átomo de N e a um átomo de C e a nova ligação formando um pentágono é C-B com comprimento de ligação de 1,76 Å. Nas Figuras (3.19) e (3.20) podemos observar a reconstrução ao redor das vacâncias.

Analisamos os resultados das energias de formação para as vacâncias nos nanotubos (4,0) e (3,3), as quais estão apresentadas na Tabela (3.2). Podemos observar que as

Tabela 3.2: Energias de formação para as vacâncias nos nanotubos de BC₂N *zigzag* (4,0) e *armchair* (3,3).

Vacâncias	E_{form} (eV)			
	(4,0)		(3,3)	
	Rico em B	Rico em N	Rico em B	Rico em N
V_{CI}	4,25	4,25	4,48	4,48
V_{CII}	5,19	5,19	4,95	4,95
V_B	6,32	3,09	6,37	3,14
V_N	2,75	5,98	3,70	6,93

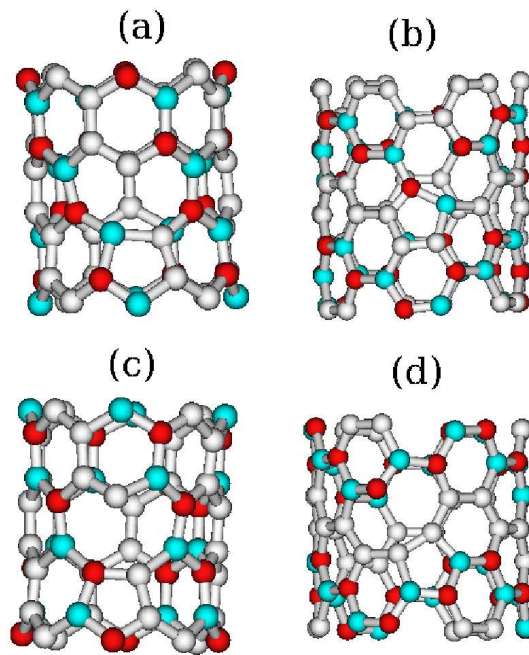


Figura 3.19: Geometrias ao redor das vacâncias de C_I e C_{II} para os nanotubos de BC_2N . Em (a) e (b) V_{C_I} para os nanotubos *zigzag* (4,0) e *armchair* (3,3), respectivamente. Em (c) e (d) $V_{C_{II}}$ para os nanotubos (4,0) e (3,3), respectivamente.

vacâncias mais estáveis são V_N no nanotubo (4,0) e V_B no nanotubo (3,3) sob condições rica em B e N, com energias de formação de 2,75 eV e 3,14 eV, respectivamente. Com relação às vacâncias de carbono, observamos que a vacância de C_I é mais estável que a vacância de carbono C_{II} e isto provavelmente está relacionado com a natureza do átomo, com a ligação pendente e suas vizinhanças.

Resultados para grafite e nanotubos de carbono [94] mostram que estes materiais podem apresentar uma magnetização sem a presença de impurezas magnéticas. Esta magnetização foi muitas vezes assumida devido à presença de vacâncias. Com isso, calculamos o momento magnético de spin para os nanotubos com defeitos (vacâncias), definido como $m_s = 2S\mu_B$, onde S é o spin total do sistema e μ_B é o magneton de Bohr. Para a vacância de nitrogênio (V_N) o momento magnético encontrado foi de $0,95\mu_B$, indicando que um elétron ocupa a ligação pendente do átomo que possui coordenação dois. Resultados similares são obtidos para a vacância de boro (V_B) que têm um momento magnético de $0,98\mu_B$. O momento magnético $m_s = 1\mu_B$ implica em um elétron desemparelhado, porém efeitos de polarização de spin na vizinhança da ligação pendente podem reduzir o momento magnético, conforme observado por Orellana e colaboradores no estudo de

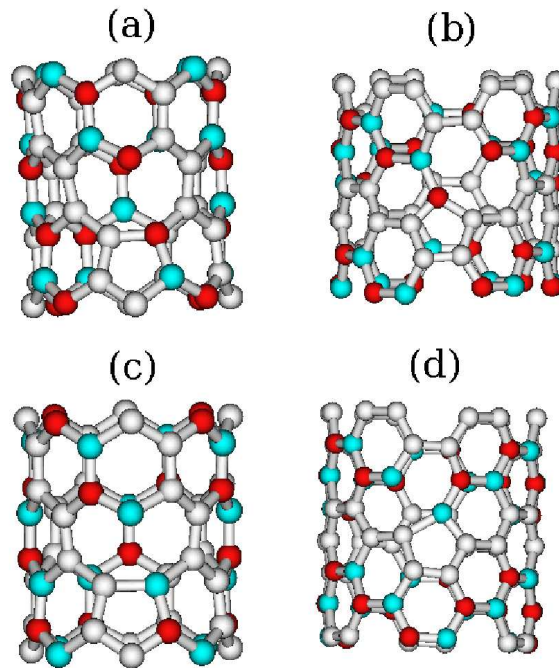


Figura 3.20: Geometrias ao redor das vacâncias de B e N para os nanotubos de BC_2N . Em (a) V_B para o nanotubo *zigzag* (4,0), em (b) V_B para o nanotubo *armchair* (3,3) e em (c) e (d) V_N para os nanotubos (4,0) e (3,3), respectivamente.

vacâncias em nanotubos de carbono [90].

Diferentes situações ocorrem para o caso da vacância de C_I (V_{CI}) nos tubos (3,3) e (4,0) os quais apresentam momento magnético igual a zero. Nestes casos os átomos com ligações pendentes são N e C (Fig. 3.19), respectivamente. Neste caso não é observado um desdobramento de spin (*up* e *down*) na estrutura de banda. Uma análise na figura da reconstrução destas vacâncias mostra que o átomo com coordenação dois e seu vizinho apresenta uma ligação C-N com comprimento de ligação de 1,37 Å para o tubo (3,3) e 1,40 Å para o tubo (4,0). Com isso, concluímos que este desdobramento de spin não observado é devido ao fato que uma ligação C=N ocorreu e não temos mais elétrons desemparelhados. Para a vacância de C_{II} (V_{CII}) nos tubos (3,3) e (4,0), os átomos com as ligações pendentes são N e C e nossos cálculos apresentam que os momentos magnéticos destes tubos com defeitos são zero e $2\mu_B$, respectivamente, e um desdobramento de spin *up* e *down* é observado. Para a vacância de C_{II} no tubo (4,0) encontramos uma alta configuração de spin ($S = 1$). Isto indica que dois elétrons devem ocupar a ligação pendente. Já para a vacância de C_{II} no tubo (3,3), observa-se uma baixa configuração de

spin ($S = 0$). Analisando a Figura (3.21) da estrutura de bandas observa-se que um nível de defeito *up* e um *down* estão vazios, indicando que a ligação pendente é não ocupada.

As Figuras (3.21) e (3.22) mostram as estruturas de bandas das vacâncias nos tubos (3,3) e (4,0), respectivamente. Para as vacâncias de nitrogênio (V_N) e boro (V_B)

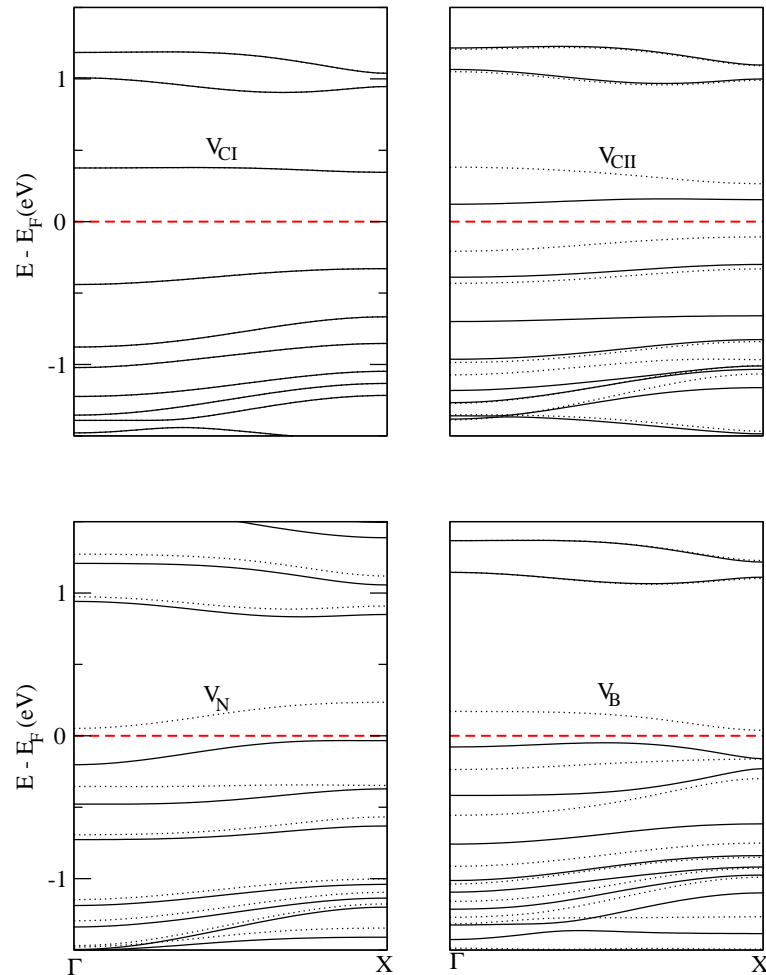


Figura 3.21: Estruturas de banda para as vacâncias no nanotubo de BC_2N (3,3).

nos tubos (3,3) e (4,0) é observado níveis profundos no *gap*, apresentando características eletrônicas similares. Como estas vacâncias apresentam um elétron desemparelhado ocupando a ligação pendente, o estado de energia mais alto ocupado (spin *up*) e o mais baixo vazio (spin *down*) correspondem ao nível de defeito e observa-se uma separação destes estados devido a interação de troca (*exchange*) entre os estados de diferentes spins em torno de 0,3 eV.

Para a vacância de C_I no tubo (4,0) (Fig. 3.22) não observa-se nível de defeito no *gap* ou separação (*splitting*) de spin, isto está consistente com a ausência de elétrons desemparelhados no átomo que possui a ligação pendente. Comparando com a estrutura

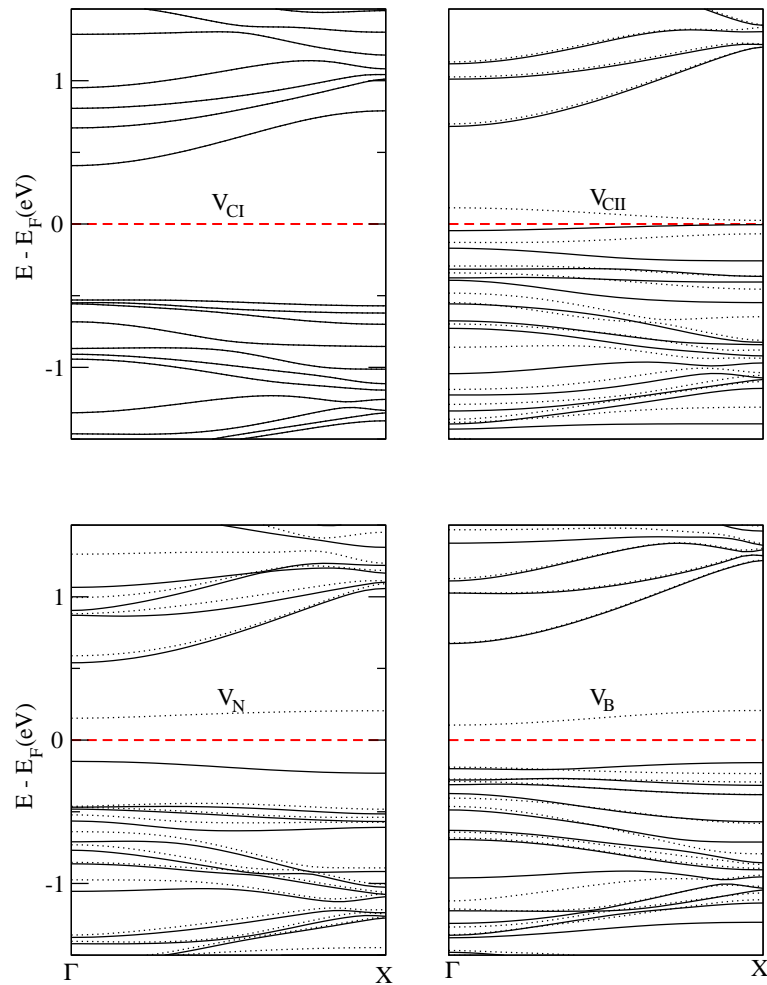


Figura 3.22: Estruturas de banda para as vacâncias no nanotubo de BC₂N (4,0).

de banda do nanotubo sem defeito (Fig. 3.4(a)), podemos concluir que o maior efeito que ocorre na vacância de C_I (V_{CI}) no tubo (4,0) é uma quebra de simetria. Para a estrutura de bandas da vacância de C_I no tubo (3,3) (Fig. 3.21) não observa-se separação de spin. A diferença na energia entre o estado de energia mais alto ocupado e o mais baixo vazio, é aproximadamente 0,6 eV, ou seja, é em torno de 0,4 eV mais baixa que no tubo sem defeito (Fig. 3.4(a)). Igualmente, este efeito está associado à quebra de simetria do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução (principalmente) induzida pela presença da vacância.

A estrutura de banda para a vacância de C_{II} (V_{CVII}) no tubo (4,0) apresenta um caráter semimetálico (Figura (3.22)), que poderá explicar a configuração de alto spin (S=1) para os dois elétrons que estão ocupando a ligação pendente. Já para o caso da vacância de C_{II} (V_{CVII}) no tubo (3,3) que também tem dois elétrons na ligação pendente, é observada uma separação de spin, que está consistente com estas características semi-

condutoras e com configuração de baixo spin ($S = 0$). Novamente testamos nossa base usando DZP para a aproximação LDA e GGA. Analisamos a vacância V_{CI} e os resultados para a estrutura de bandas estão apresentados na Figura (3.23). Podemos observar que as mesmas propriedades são observadas tanto para LDA como GGA e, com relação à base, os resultados praticamente permanecem inalterados.

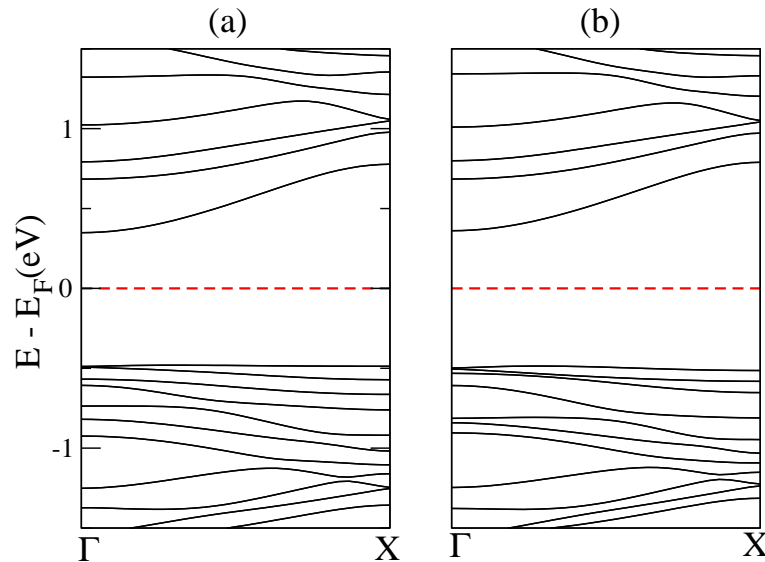


Figura 3.23: Estruturas de banda para a vacância no nanotubo de BC_2N (4,0) em (a) com base DZP e LDA e em (b) com base DZP e GGA.

Resumindo, observamos que vacâncias, em geral, são energeticamente menos estáveis que os antissítios, porém estas possuem energias de formação mais baixas que vacâncias em nanotubos de carbono e de BN, indicando a possibilidade de serem encontradas em amostras de nanotubos de BC_2N . A energia de formação e as propriedades eletrônicas são dependentes do átomo removido (C, B ou N) na criação da vacância e da quiralidade do tubo.

No próximo capítulo, dando continuidade ao trabalho, iremos estudar como será a adsorção de hidrogênio molecular e atômico nos nanotubos de BC_2N .

CAPÍTULO 4

ADSORÇÃO DE HIDROGÊNIO EM NANOTUBOS DE BC_2N

No presente capítulo, usando cálculos de primeiros princípios, apresentamos os resultados obtidos para a adsorção de hidrogênio atômico e molecular em nanotubos de BC_2N . Usaremos como amostragem os nanotubos *zigzag* (4,0) e *armchair* (3,3) do tipo II, uma vez que os tubos do tipo II são mais estáveis.

Os resultados obtidos para a adsorção de hidrogênio atômico em nanotubos de BC_2N , indicam que a energia de ligação e as propriedades eletrônicas são dependentes do sítio em que o hidrogênio é adsorvido, ou seja, o H é adsorvido preferencialmente sobre os átomos de C da superfície do tubo [95]. A energia de Fermi pode mover-se em direção ao topo da banda de valência ou ao fundo da banda de condução, dependendo do sítio onde o H é adsorvido e, desta forma, o sistema pode apresentar características aceitadoras ou doadoras.

Embora o fato de podermos controlar as propriedades eletrônicas dos nanotubos através da adsorção de hidrogênio atômico seja um assunto de grande interesse, o principal foco neste estudo está concentrado na adsorção de hidrogênio molecular. Isto se deve ao fato destas nanoestruturas servirem como possíveis candidatas na armazenagem de H_2 para o uso como fonte de energia limpa.

Em busca de materiais com capacidade de armazenar hidrogênio de forma eficiente e segura, encontram-se os nanotubos: de carbono, nitreto de boro, carbeto de silício entre outros. Porém, até agora, não encontrou-se uma forma eficiente de armazenar H_2 e estudos mostram que a presença de defeitos pode auxiliar na armazenagem de H_2 . Em particular, impurezas substitucionais de C em nanotubos de BN aumentam a interação entre a molécula de H_2 e o nanotubo [50]. Indicando, desta forma, que os nanotubos de BC_2N possam ser bons candidatos para armazenar hidrogênio. Por este motivo, queremos analisar a adsorção do hidrogênio molecular nos nanotubos de BC_2N com e sem defeitos. O presente estudo mostra que, no caso em que o hidrogênio molecular é adsorvido sobre a superfície do nanotubo de BC_2N , ocorre uma adsorção física da molécula com o tubo, em ambas as quiralidades estudadas, com energias de ligação superiores àquelas observadas para os demais nanotubos, indicando que estes nanotubos possam ter capacidades superiores aos nanotubos de carbono e nitreto do boro para armazenar moléculas de H_2 .

A adsorção de hidrogênio atômico e molecular na superfície dos nanotubos de BC_2N é analisada em diversos sítios: sobre os átomos de C, B e N e, para o caso do hidrogênio molecular, também consideramos a adsorção no centro de um hexágono.

4.1 Metodologia

A metodologia empregada para fazermos o estudo da adsorção de hidrogênio atômico e molecular em nanotubos de BC_2N é a mesma utilizada no capítulo anterior, porém como veremos, neste caso ocorre apenas uma interação física do hidrogênio molecular com os nanotubos de BC_2N , com isso, deveremos ter uma boa descrição da densidade de carga na região entre o tubo e a molécula, ou seja, uma base bastante refinada deve ser usada. Assim, nesta parte do trabalho utilizaremos sempre uma base DZP.

Para calcularmos a energia de ligação do hidrogênio atômico e molecular sobre a superfície dos nanotubos usamos cálculos de energia total, com isso a energia de ligação é obtida usando a seguinte equação:

$$E_b[X] = E_t[NT + X] - E_t[NT] - E_t[X], \quad (4.1)$$

onde $E_b[X]$ é a energia de ligação do H ou H_2 sobre a superfície do tubo e $E_t[NT + X]$ é a energia total do nanotubo com um átomo ou molécula de hidrogênio. $E_t[NT]$ é a energia

total do nanotubo sem adsorção de H ou H_2 e $E_t[X]$ é a energia total do hidrogênio atômico ou molecular onde X pode representar o átomo ou a molécula de H_2 .

Para o cálculo da energia de ligação de sistemas fracamente interagentes, como é o caso da adsorção de H_2 sobre nanotubos, a literatura apresenta que a aproximação LDA fornece valores mais próximos aos resultados experimentais que a aproximação GGA que subestima a energia de ligação, embora isso muitas vezes está atribuído à parte fortuíta da aproximação LDA, ou seja, um cancelamento de erros que esta na LDA. Porém, a aproximação GGA continua sendo superior, principalmente na descrição da parte eletrônica. Para resolvermos este problema, utilizamos ambas as aproximações (LDA e GGA). Para os cálculos das energias de ligação e para a parte eletrônica discutiremos apenas os resultados com GGA.

4.2 Adsorção de hidrogênio em nanotubos de BC_2N

4.2.1 Análise estrutural e cálculo de energias de ligação

Para estudar a adsorção de hidrogênio atômico, duas possibilidades foram analisadas inicialmente: (i) o H foi adsorvido no interior e (ii) no exterior da superfície dos nanotubos de BC_2N . Quanto à análise da estabilidade em relação à adsorção do H no interior ou exterior da superfície dos nanotubos, obtivemos uma energia de ligação de $\approx 0,1$ eV mais alta na parte exterior da superfície dos nanotubos. Com esse resultado nossos cálculos para a adsorção de H sobre os nanotubos de BC_2N foram analisados somente no exterior da superfície dos mesmos. Outro fator importante é que a relaxação e a estabilidade da estrutura são dependente do diâmetro do nanotubo e do sítio onde o hidrogênio será adsorvido.

A análise da adsorção do hidrogênio foi feita considerando-se quatro sítios atômicos, ou seja, o H foi adsorvido sobre os átomos de C (C_I e C_{II}), B e N conforme mostra a Figura (4.1).

Os dados da Tabela 4.1 mostram a preferência do hidrogênio em ligar-se aos átomos de C nos nanotubos *zigzag* (4,0) e *armchair* (3,3). Já, a configuração menos estável foi

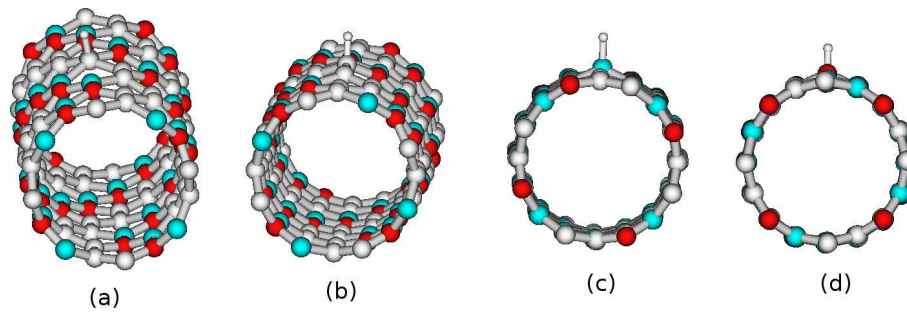


Figura 4.1: Estruturas geométricas finais da adsorção do H sobre os quatro sítios atômicos em (a) e (b) H sobre C_I e C_{II} e em (c) e (d) H sobre B e N, respectivamente no nanotubo *zigzag* (4,0).

obtida quando o hidrogênio é adsorvido sobre o nitrogênio.

Tabela 4.1: Energias de ligação em (eV) para a adsorção de hidrogênio atômico nos nanotubos de BC_2N *zigzag* (4,0) e *armchair* (3,3), d_H em (Å) é a distância entre H e o átomo do nanotubo hidrogenado e d_{tubo} é a distância que o átomo hidrogenado relaxa para fora da superfície do tubo (*radial bump*). Os valores das energias de ligação entre parênteses são as energias de ligação para o nanotubo *zigzag* (5,0).

Configuração	simetria	E_b	d_H	d_{tubo}
tubo+H-B	<i>zigzag</i>	1,34 (1,17)	1,26	0,38
tubo+H-B	<i>armchair</i>	1,33	1,26	0,45
tubo+H-N	<i>zigzag</i>	0,99 (0,44)	1,04	0,27
tubo+H-N	<i>armchair</i>	0,39	1,04	0,31
tubo+H- C_I	<i>zigzag</i>	1,95 (1,52)	1,13	0,24
tubo+H- C_I	<i>armchair</i>	1,63	1,13	0,37
tubo+H- C_{II}	<i>zigzag</i>	1,51 (1,39)	1,13	0,44
tubo+H- C_{II}	<i>armchair</i>	1,53	1,13	0,31

Esta preferência do H ligar-se ao C está associada com o fato de que, no tubo, os átomos já formam três ligações covalentes e, com a adsorção de H, estes irão formar quatro ligações. Na natureza observa-se que o C apresenta grande estabilidade quando forma quatro ligações como acontece com a molécula de CH_4 (metano) que é mais estável que a molécula de CH_3 . Já os átomos de B e N são estáveis quando estão tricoordenados, por exemplo, a molécula de NH_3 (amônia) é estável enquanto que a molécula de NH_4 é metaestável. Para verificarmos isto, usando a mesma metodologia fizemos o cálculo para as entalpias de formação, como pode ser visto na Tabela 4.2. Estes resultados confirmam

a preferência da ligação H-C (C_I e C_{II}) em comparação com as ligações H-N e H-B.

Tabela 4.2: Entalpias de formação em (eV) para as moléculas CH_4 , CH_3 , NH_4 e NH_3 .

moléculas	Entalpia de formação
CH_4	-1,55
CH_3	1,037
NH_4	1,37
NH_3	-1,20

Além dos resultados apresentados na Tabela 4.1 indicarem a preferência pela adsorção do H atômico sobre os átomos de C em ambos os nanotubos, também é possível observar que, em geral, os átomos de H estão mais ligados aos nanotubos *zigzag* (4,0) do que aos nanotubos *armchair* (3,3). Dois fatores contribuem para que isso ocorra:

(i) Como o comprimento do nanotubo (4,0) é 17,49 Å e o comprimento do nanotubo (3,3) é 10,09 Å, temos que o comprimento da célula do nanotubo (4,0) é maior em relação ao nanotubo (3,3) e isso poderá levar à interação entre os átomos de H.

(ii) O nanotubo (4,0) possui um diâmetro menor (6,54 Å) que o nanotubo (3,3) (8,34 Å) sendo esse um dos motivos pelo qual os átomos de H estão mais ligados aos nanotubos (4,0), isto está relacionado ao efeito de curvatura do nanotubo.

Para investigarmos os efeitos de quiralidade nos nanotubos de BC_2N fizemos cálculos adsorvendo H sobre o nanotubo *zigzag* (5,0) usando uma célula unitária contendo 80 átomos, com comprimento de 8,52 Å e diâmetro de 8,10 Å, similar ao nanotubo *armchair* (3,3). Como pode ser observado na Tabela 4.1, as energias de ligação para esse nanotubo são muito similares às energias de ligação do nanotubo *armchair* (3,3), mostrando que os efeitos de quiralidade são mínimos.

Analisando a relaxação das estruturas observa-se que, em todas as configurações os átomos hidrogenados relaxam para fora da superfície do tubo. Porém, para o caso em que o hidrogênio é adsorvido sobre o átomo de C_I , o átomo hidrogenado apresenta pouca relaxação, isto concorda com o fato desta configuração ser a mais estável, ou seja, apresentar maior energia de ligação.

Outro fator interessante é que, a medida que o diâmetro do nanotubo aumenta, como no caso do nanotubo de BC_2N (5,0) que possui um diâmetro de 8,10 Å, a energia de ligação diminui aproximando-se da energia de ligação da adsorção do H sobre o plano

de BC_2N , onde, utilizando a mesma metodologia, obtivemos uma energia de ligação da ordem de 1 eV. A energia de ligação do H sobre o plano de BC_2N depende do sítio em que o H é adsorvido, ou seja, quando o H é adsorvido sobre o átomo de C_I a energia de ligação é 0,90 eV, sobre C_{II} é 0,74 eV, sobre B é 0,79 eV e sobre N é 0,06 eV. Podemos notar que a preferência do H adsorver sobre os átomos de C no tubo não se reflete para o planos pois as energias de ligação do H sobre o C e o B são similares contudo o N não têm preferência em ficar tetracoordenado como já foi observado para os tubos.

Para efeitos de comparação calculamos as energias de ligação do hidrogênio sobre o nanotubo de BC_2N *zigzag* (4,0) usando a aproximação LDA, esses resultados estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Energias de ligação em (eV) para a adsorção do H sobre o nanotubo de BC_2N *zigzag* (4,0) com aproximações LDA e GGA.

Configuração	E_b com LDA	E_b com GGA
tubo+H-B	1,51	1,34
tubo+H-N	1,14	0,99
tubo+H- C_I	2,11	1,95
tubo+H- C_{II}	1,68	1,51

Podemos perceber que a energia de ligação calculada usando a aproximação LDA apresenta valores mais altos que a aproximação GGA, porém, neste caso, temos uma ligação covalente entre o hidrogênio e um átomo hidrogenado do nanotubo. Como a LDA superestima esta energia de ligação, acreditamos que os resultados são melhores descritos pela aproximação GGA. Contudo, ao observarmos os valores relativos entre os diferentes sítios de adsorção do H, tanto a aproximação LDA como a aproximação GGA indicam a preferência pela adsorção do H sobre os átomos de C.

Uma vez descrita a estabilidade da adsorção de H passaremos a estudar os efeitos na parte eletrônica da hidrogenação em nanotubos de BC_2N .

4.2.2 Estrutura Eletrônica

Quanto às propriedades eletrônicas dos nanotubos de BC_2N do tipo II, estes materiais são sempre semicondutores, independente do diâmetro e da quiralidade. Porém,

quando o hidrogênio é adsorvido sobre os átomos de C_I e N nos nanotubos *zigzag* e *armchair*, o nível de Fermi é deslocado em direção ao fundo da banda de condução e quando o hidrogênio é adsorvido sobre os átomos de C_{II} e B o nível de Fermi é deslocado em direção ao topo da banda de valência. Esses resultados são similares aos resultados obtidos para a adsorção do H sobre nanotubos de nitreto de boro, ou seja, quando o H é adsorvido sobre um átomo de B o nível de Fermi é deslocado em direção ao topo da banda de valência. Já para o caso em que o H é adsorvido sobre um átomo de N o nível de Fermi desloca-se em direção ao fundo da banda de condução.

Pelas Figuras (4.2) e (4.3) podemos constatar que os átomos de C_I e N comportam-se como ânion e os átomos de C_{II} e B comportam-se como cátion. Este comportamento já foi discutido no capítulo anterior, quando analisamos a contribuição dos átomos na banda de valência e condução através da densidade de estados eletrônicos projetada em cada átomo constituinte da estrutura do nanotubo de BC_2N . No caso em que o hidrogênio é adsorvido sobre o sítio do C_I , o sistema possui características doadoras enquanto que no caso em que hidrogênio é adsorvido sobre o sítio do C_{II} , o sistema apresenta características aceitadoras.

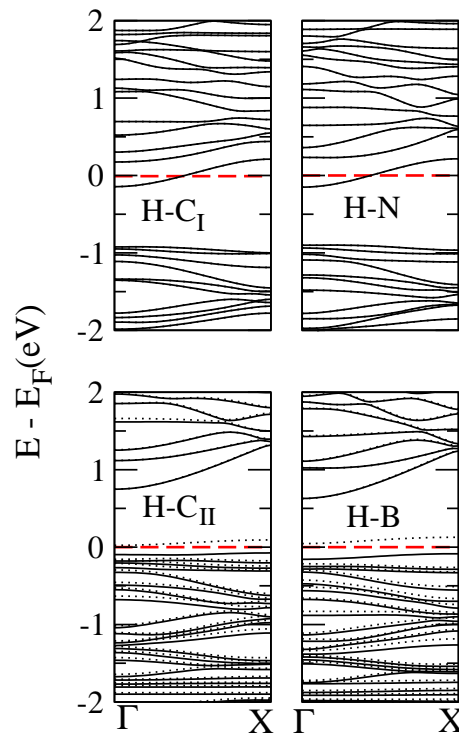


Figura 4.2: Estrutura de bandas para o nanotubo de BC_2N *zigzag* (4,0) quando um átomo de H é adsorvido sobre os átomos C_I , C_{II} , N e B.

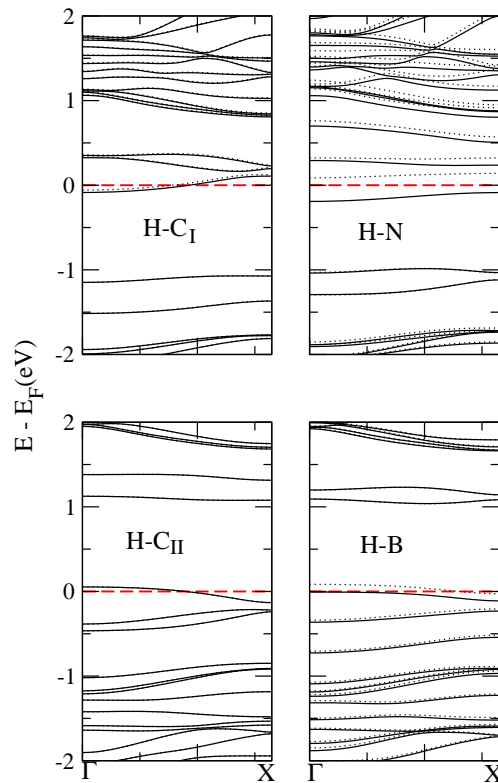


Figura 4.3: Estrutura de bandas para o nanotubo de BC_2N *armchair* (3,3) quando um átomo de H é adsorvido sobre os átomos de C_I , C_{II} , N e B.

Uma característica importante é que o sítio de adsorção mais estável (H sobre C_I) em ambas as quiralidades, apresenta comportamento metálico e este comportamento foi obtido para três concentrações diferentes de hidrogênio, 1,56%, 0,78% e 0,52%. Estas diferentes concentrações de hidrogênio são obtidas quando adsorvemos hidrogênio sobre um nanotubo de BC_2N *zigzag* (4,0) com 64, 128 e 192 átomos, cujos comprimentos das células unitárias são de 8,74 Å, 17,49 Å e 23,26 Å, respectivamente. Em todos os casos o comportamento metálico foi preservado. Este comportamento metálico pode ser visto através das estruturas de bandas apresentadas na Figura (4.4) para as três células descritas acima. É importante ressaltar que o comportamento metálico também está presente quando o H é adsorvido sobre os átomos de N no tubo (4,0) e C_{II} no tubo (3,3). Enquanto nos demais casos ocorre um desdobramento de spin dos níveis de energias próximos aos níveis de Fermi.

Resultados similares são obtidos por Duplock e colaboradores [96] em que o hidrogênio atômico é adsorvido em grafeno onde defeitos do tipo Stone-Wales estão presentes. A presença de defeitos do tipo Stone-Wales altera significativamente as propriedades

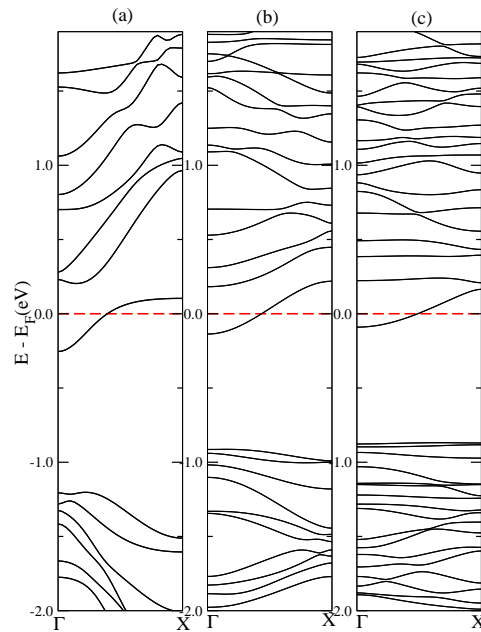


Figura 4.4: Estrutura de bandas para o nanotubo de BC_2N *zigzag* (4,0) quando um átomo de H é adsorvido sobre o átomo de C_I , em (a) a concentração de hidrogênio é de 1,56% (comprimento do tubo é de 8,74 Å); em (b) a concentração de hidrogênio é de 0,78% (comprimento do tubo é de 17,49 Å) e em (c) a concentração de hidrogênio é de 0,52% (comprimento do tubo é 26,23 Å).

eletrônicas do sistema, ou seja, quando o hidrogênio atômico é adsorvido sobre um átomo de carbono na estrutura do grafeno na presença de defeitos do tipo Stone-Wales observa-se um comportamento metálico na estrutura de bandas. Já no caso em que o H é adsorvido sobre um átomo de C na estrutura do grafeno sem defeitos, observa-se uma abertura do *gap* na estrutura de bandas.

A princípio estamos trabalhando com um sistema contendo um número ímpar de elétrons e um desdobramento de spin deveria ser observado. Porém em alguns casos, o fato de não ocorrer este desdobramento pode ser explicado por haver um nível altamente deslocalizado e com isso a metalicidade do sistema faz com que efeitos de spin não sejam observados.

Para um melhor entendimento destas propriedades eletrônicas fizemos a análise da distribuição da densidade de carga sobre os nanotubos de BC_2N com hidrogênio atômico. Quando o H é adsorvido sobre os átomos de C_I e N no tubo (4,0) obtem-se um nível de energia semi-ocupado e, através da distribuição da densidade de carga, é possível perceber uma deslocalização da densidade de carga sobre os átomos no nanotubo de

BC_2N , como é mostrado pela Figura (4.5)(a) e (b). Resultados similares são obtidos para o tubo (3,3) através da densidade de carga que está ilustrada na Figura (4.6)(a) e (b). Devido á ocorrência de um desdobramento de spin quando o H é adsorvido sobre o átomo de N no tubo (3,3) a densidade de carga é menos deslocalizada, conforme já discutido anteriormente, pois a metalicidade aumenta a deslocalização do nível de defeito.

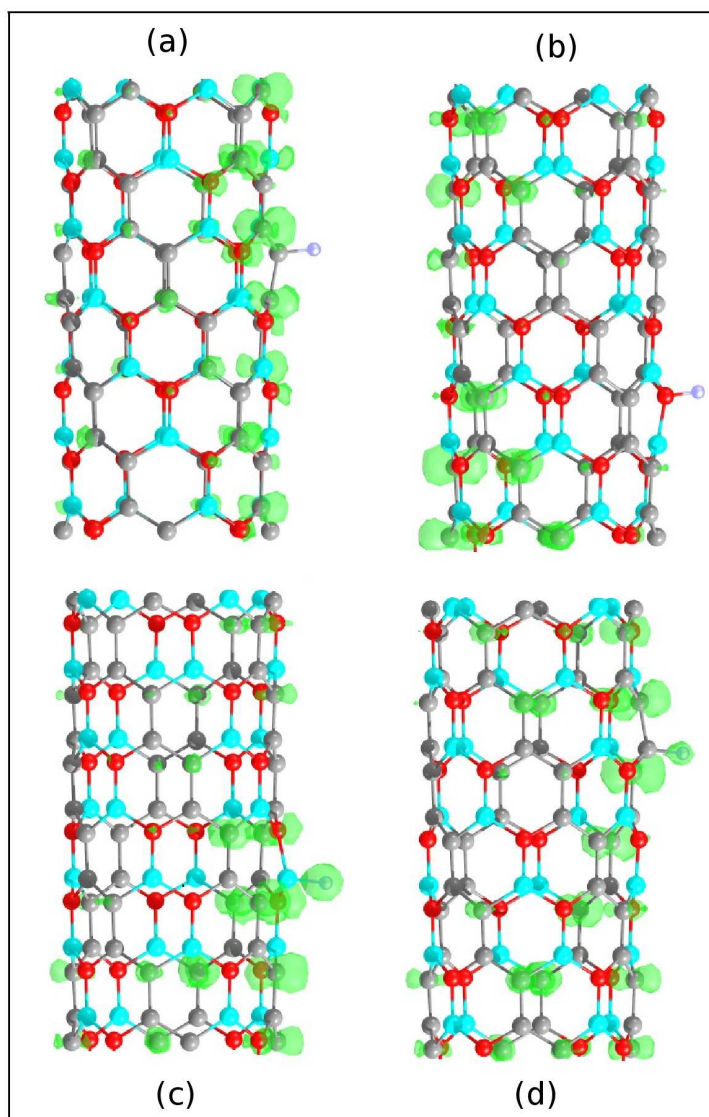


Figura 4.5: Densidade de carga quando um átomo de H é adsorvido sobre C_I e N em (a) e (b), e C_{II} e B em (c) e (d) no nanotubo *zigzag* (4,0). A curva de nível utilizada foi de $0,001810 \text{ eV}/\text{Å}^3$.

É interessante comparar nossos resultados para a adsorção de H em nanotubos de BC_2N com os resultados já existentes na literatura para a adsorção de H em nanotubos de BN [50]. No caso dos nanotubos de BN os níveis de defeitos são mais profundos no *gap* e apresentam uma menor dispersão que os nanotubos de BC_2N . Isto está relacionado com o

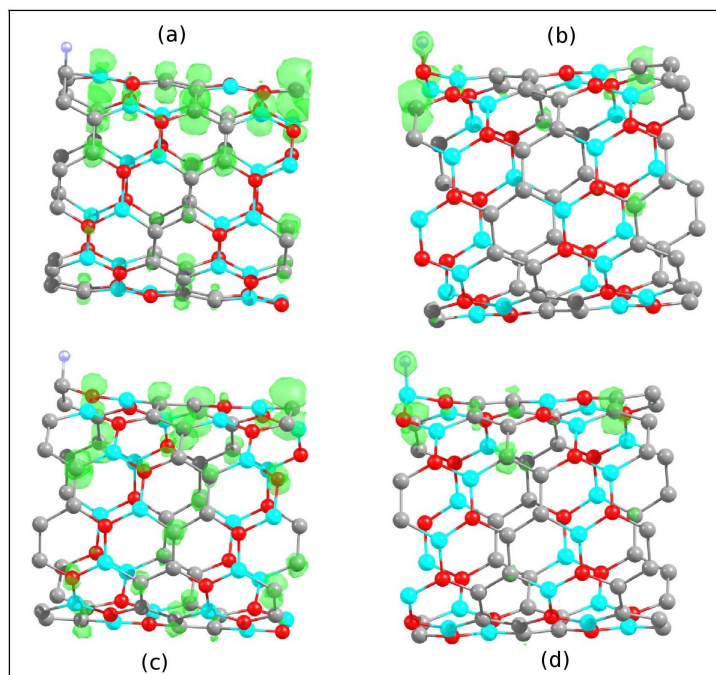


Figura 4.6: Densidade de carga quando um átomo de H é adsorvido sobre C_I e N em (a) e (b), e C_{II} e B em (c) e (d) no nanotubo *armchair* (3,3). A curva de nível utilizada foi de $0,001810 \text{ eV}/\text{\AA}^3$.

fato que o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução do nanotubo de BN serem bem localizados em átomos de N e B, respectivamente, enquanto nos nanotubos de BC_2N o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução possuem tanto localização nos átomos de C_I e C_{II} como nos átomos de B e N, conforme já foi discutido no capítulo anterior.

Por outro lado, pode-se observar que, no caso em que o hidrogênio é adsorvido sobre os átomos de C_{II} e B no nanotubo *zigzag*, a distribuição da densidade de carga é mais localizada na região da adsorção do hidrogênio quando compara-se com a adsorção do hidrogênio sobre os átomos de C_I e N, conforme ilustra a Figura (4.5)(c) e (d). Isto se deve ao fato que o topo da banda de valência apresenta uma menor dispersão que o fundo da banda de condução, conforme ilustra a estrutura de bandas do tubo (4,0) sem defeito e sem a adsorção de H que está apresentada no capítulo anterior na Figura 3.4 (a).

Resumindo, podemos concluir que a adsorção de H em nanotubos de BC_2N ocorre principalmente sobre os átomos de C e uma forte ligação C-H está presente. As propriedades eletrônicas dos nanotubos serão alteradas significativamente levando o sistema a apresentar propriedades semicondutoras do tipo *p* ou do tipo *n* e até mesmo propriedades metálicas poderão ser observadas em alguns casos.

Se existir uma densidade bastante grande de átomos de H, os nanotubos não deverão adsorver em um único átomo, mas vários. Para uma melhor análise da adsorção de hidrogênio sobre os nanotubos de BC_2N , adsorvemos um segundo átomo de hidrogênio sobre estes tubos. Consideramos como provável sítio de adsorção a vizinhança do átomo do nanotubo que está hidrogenado, ou seja, adsorvemos um segundo H num átomo do tubo que é primeiro ou segundo vizinho do átomo hidrogenado. Constatamos que a adsorção de dois átomos de hidrogênio é um processo favorável para a maioria das configurações analisadas. Entre as configurações com dois átomos de H sobre o nanotubo de BC_2N a configuração mais estável é $H-C_I + H-C_{II}$ para ambas as quiralidades, como está ilustrado na Tabela 4.4, ou seja, os H serão adsorvidos em átomos de carbono primeiros vizinhos.

Tabela 4.4: Energias de ligação por átomo de hidrogênio quando dois átomos de H são adsorvidos sobre a superfície do nanotubo de BC_2N *zigzag* (4,0) e *armchair* (3,3). A última coluna representa a característica eletrônica do sistema. Os valores entre parênteses são os valores das energias de ligação por H adsorvido sobre a mesma configuração, entretanto em sítios distantes um do outro.

Configuração	$E_b(eV)$		Característica
	(3,3)	(4,0)	
tubo+2H- C_I	1,45 (1,63)	1,81 (1,95)	<i>n</i>
tubo+2H- C_{II}	1,39 (1,53)	1,50 (1,51)	<i>p</i>
tubo+H- C_I +H- C_{II}	2,31 (1,58)	2,35 (1,73)	<i>na</i>
tubo+H-CI+H-B	2,19 (1,48)	2,19 (1,65)	<i>na</i>
tubo+H-CI+H-N	1,04 (1,01)	1,35 (1,47)	<i>n</i>
tubo+H- C_{II} +H-B	1,50 (1,43)	1,42 (1,43)	<i>p</i>
tubo+H- C_{II} +H-N	1,68 (0,96)	1,80 (1,25)	<i>na</i>
tubo+H-B+H-N	1,61 (0,86)	1,94 (1,17)	<i>na</i>

Quando dois átomos de hidrogênio estão ligados na superfície do nanotubo, três configurações eletrônicas diferentes são apresentadas: centros não ativos eletronicamente, quando não existem níveis no *gap* da banda e esta configuração é descrita na Tabela 4.4 como (*na*). As outras duas configurações são denominadas do tipo *n*, quando a energia de Fermi está próxima do fundo da banda de condução e do tipo *p* quando a energia de Fermi está próxima ao topo da banda de valência. Estas características estão indicadas na última coluna da Tabela 4.4 e a Figura 4.7 ilustra as estruturas de bandas obtidas para

as três configurações descritas acima. Como podemos observar, os sítios de adsorção mais estáveis para os dois H adsorvidos sobre a superfície dos nanotubos são os que apresentam centros não ativos eletronicamente.

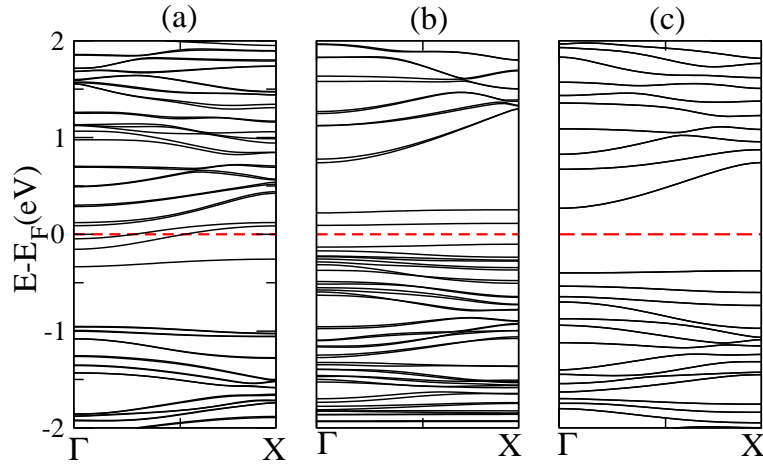


Figura 4.7: Estruturas de banda para as configurações do tipo n , p e na . Em (a) temos $H-C_I+HC_I$ com característica do tipo n , em (b) $H-C_{II}+HB$ com característica do tipo p e em (c) $H-C_I+H-C_{II}$ com característica do tipo na .

Embora os resultados da adsorção de hidrogênio atômico tenha produzido propriedades interessantes, o nosso principal foco está concentrado no estudo da adsorção de hidrogênio molecular. Na próxima seção apresentaremos estes resultados.

4.3 Adsorção da molécula de H_2 em nanotubos de BC_2N

No caso da adsorção da molécula de H_2 sobre a superfície dos nanotubos de BC_2N *armchair* (3,3) e *zigzag* (4,0), nosso maior enfoque será na análise das propriedades energéticas sendo que, para isso, consideraremos cinco sítios de adsorção. A molécula é adsorvida sobre os átomos de C_I , C_{II} , B, N e sobre o centro do hexágono, sendo que o sítio de adsorção mais estável é sobre o átomo de C_I com energia de ligação de aproximadamente 100 meV. Na Tabela 4.5, apresentamos os resultados para as energias de ligação quando a molécula de H_2 é adsorvida sobre a superfície dos nanotubos de BC_2N .

É importante observar pela Tabela 4.5 que no caso em que a molécula de H_2 é adsorvida sobre a superfície dos nanotubos as energias de ligação variam de 50 a 100 meV. Porém, com o uso da aproximação GGA, que subestima as energias de ligação,

Tabela 4.5: Energias de ligação (em meV) para a molécula de H₂ adsorvida sobre a superfície dos nanotubos de BC₂N. A última coluna indica a distância (em Å) entre o tubo e o átomo de H mais próximo da molécula de H₂.

Configuração	Simetria	E_b	d_{tubo-H}
tubo+H ₂ -N	<i>zigzag</i>	70	2,82
tubo+H ₂ -N	<i>armchair</i>	69	2,95
tubo+H ₂ -B	<i>zigzag</i>	62	2,64
tubo+H ₂ -B	<i>armchair</i>	53	2,79
tubo+H ₂ -C _I	<i>zigzag</i>	98	2,58
tubo+H ₂ -C _I	<i>armchair</i>	102	2,76
tubo+H ₂ -C _{II}	<i>zigzag</i>	85	2,93
tubo+H ₂ -C _{II}	<i>armchair</i>	84	2,86
tubo+H ₂ -hex	<i>zigzag</i>	95	2,52
tubo+H ₂ -hex	<i>armchair</i>	95	2,56

espera-se que as energias de ligação sejam superiores aos resultados obtidos na Tabela 4.5. Assim, nossos resultados apontam a possibilidade de armazenar H₂ em nanotubos de BC₂N. Ao menos experimentalmente, deverá ser mais fácil adsorver H₂ em nanotubos de BC₂N que em nanotubos de carbono e BN.

Comparamos nossos cálculos usando a aproximação LDA para o caso em que a molécula é adsorvida sobre o centro do hexágono nos tubos *zigzag* e *armchair*. Para o caso do nanotubo (4,0) obtivemos uma energia de ligação de 170 eV com LDA enquanto com a aproximação GGA a energia de ligação é de 95 eV. Já para o tubo (3,3) encontramos uma energia de ligação de 143 eV com LDA e 95 eV com GGA. Estes resultados confirmam o fato da energia de ligação ser superior com o uso da aproximação LDA. Contudo, na literatura existe um consenso de que, experimentalmente, os valores da energia de ligação devem ficar entre os resultados obtidos com LDA e GGA, ou seja, nossos resultados apontam para uma energia de ligação do H₂ adsorvido sobre o nanotubo de BC₂N entre 100 e 150 meV, dependendo do diâmetro e possivelmente da quiralidade do nanotubo.

A análise das propriedades eletrônicas para a adsorção de H₂ sobre nanotubos de BC₂N, indicam que as bandas de energia são praticamente inalteradas pela presença da molécula nas proximidades do nanotubo, devido ao fato de ocorrer uma interação fraca

entre o nanotubo e a molécula de H_2 , o que é observado pelas energias de ligação.

Analisando as distâncias da molécula à superfície do nanotubo (coluna 4 da Tabela 4.5) percebe-se que o átomo de H que está mais próximo da superfície encontra-se entre 2,52 e 2,95 Å, dependendo do sítio onde ocorre a adsorção. Além disso, ao analisarmos a estrutura geométrica do nanotubo, esta fica praticamente inalterada, ou seja, não ocorre um deslocamento do átomo do nanotubo em direção à molécula como no caso da adsorção do hidrogênio atômico. Da mesma forma, a distância entre os átomos da molécula de H_2 não sofreram alterações de maneira a ocorrer o enfraquecimento da ligação H-H. Na Tabela 4.6 apresentamos as distâncias H-H para as mesmas configurações apresentadas na Tabela 4.5 e também a distância H-H de uma molécula isolada (0,7866 Å).

Tabela 4.6: Distâncias de ligação (em Å) da molécula de H_2 .

Configuração	Simetria	d_{H-H}
tubo+ H_2 -N	<i>zigzag</i>	0,7844
tubo+ H_2 -N	<i>armchair</i>	0,7843
tubo+ H_2 -B	<i>zigzag</i>	0,7854
tubo+ H_2 -B	<i>armchair</i>	0,7867
tubo+ H_2 - C_I	<i>zigzag</i>	0,7859
tubo+ H_2 - C_I	<i>armchair</i>	0,7853
tubo+ H_2 - C_{II}	<i>zigzag</i>	0,7856
tubo+ H_2 - C_{II}	<i>armchair</i>	0,7856
tubo+ H_2 -hex	<i>zigzag</i>	0,7842
tubo+ H_2 -hex	<i>armchair</i>	0,7842
molécula isolada	-	0,7866

Como podemos ver, a maior distância obtida para os dois átomos da molécula de H_2 foi de 0,7867 Å para a adsorção de H_2 sobre o átomo de B. Contudo, podemos perceber que a molécula de H_2 quando adsorvida sobre os nanotubos praticamente não sofreu alongação, mas pelas energias de ligação podemos perceber que existe uma interação, entre o tubo e a molécula. Nossa explicação por não observarmos uma alongação está associada ao fato de estarmos usando uma base diferente para a molécula isolada e a molécula adsorvida, ou seja, temos um problema de superposição de base (BSSE) o que introduz um pequeno erro nas geometrias finais. Este erro de superposição de base faz com que a energia de

ligação seja superestimada, porém a correção é mínima e está dentro dos erros inerentes aos cálculos. Diferentes aproximações para o termo de troca e correlação fornecem valores diferentes para a energia de ligação e a correção BSSE não auxiliará a afirmarmos qual deve ser a energia de ligação.

Estes resultados indicam que a interação entre a molécula de H_2 e o nanotubo é bastante fraca, podendo ser descrita como uma interação do tipo Van der Waals, que muitas vezes é chamada de interação física para diferenciar do caso onde existe uma ligação forte entre os átomos, conhecida como interação química.

Para certificarmos que ocorre uma interação física entre a molécula de H_2 e o nanotubo fizemos a análise da densidade de carga, e realmente constata-se que não existe nenhuma densidade de carga na região entre o nanotubo e a molécula, confirmando, desta forma, que existe somente uma interação física entre o tubo e a molécula.

Como vimos, a molécula de H_2 é adsorvida fisicamente sobre a estrutura dos nanotubos de BC_2N sendo que este mesmo comportamento já foi obtido para a adsorção de H_2 sobre nanotubos de BN. Se compararmos a energia de ligação de dois átomos de H adsorvido sobre o nanotubo e a energia de ligação da molécula de H_2 adsorvida sobre o nanotubo, iremos observar a preferência dos hidrogênios se ligarem entre si (adsorção molecular) com exceção ao caso da adsorção de dois átomos de H sobre átomos de C vizinhos no tubo (4,0) ($H-C_I+H-C_{II}$). Isto indica que a molécula poderia ser dissociada espontaneamente. Contudo, devido ao fato de existirem barreiras, a dissociação espontânea provavelmente não irá ocorrer. O processo de dissociação da molécula de H_2 em nanotubos de BN já foi estudado por Wu e colaboradores [97], onde eles analisaram estas barreiras em planos e nanotubos de nitreto de boro com diferentes diâmetros e obtiveram que estas barreiras aumentam à medida que o diâmetro dos nanotubos aumenta. As barreiras de dissociação estão diretamente ligadas com a adsorção dos átomos de H, ou seja, quanto maior a barreira de dissociação menor será a energia de ligação da molécula sobre a superfície do nanotubo. Porém na presença de defeitos do tipo antissítios, vacâncias, carbono substitucional e Stone-Wales, a barreira de dissociação é reduzida aumentando desta forma a energia de ligação da molécula de H_2 com o nanotubo. No caso dos nanotubos de BC_2N , os resultados para uma possível dissociação da molécula de H_2 estão em andamento.

Também investigamos a adsorção da molécula de H_2 sobre defeitos do tipo anti-

sítios e vacâncias em nanotubos de BC₂N e, diferentemente da adsorção de hidrogênio molecular em nanotubos de BN, os quais apresentam energias de ligação superiores na presença de impurezas substitucionais de C, a energia de ligação da molécula sobre os nanotubos de BC₂N na presença de defeitos está na mesma ordem da energia de ligação da molécula sobre os nanotubos sem defeitos. Esses resultados podem ser observados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Energias de ligação em meV para a adsorção da molécula de H₂ sobre os nanotubos de BC₂N *zigzag* (4,0) e *armchair* (3,3) na presença de antissítios e vacâncias.

Defeitos	E_b			
	(4,0)		(3,3)	
	GGA	LDA	GGA	LDA
C_B	70	147	68	159
C_N	85	141	91	147
N_{CI}	68	139	72	166
B_{CII}	71	144	85	157
B_{CI}	78	197	83	187
N_{CII}	73	132	39	156
B_N	92	-	102	-
N_B	113	197	150	202
V_{CI}	104	171	59	165
V_{CII}	119	212	106	196
V_N	68	216	51	173
V_B	103	170	118	200

Para o caso particular do antissítio B_N , ocorreu a dissociação espontânea da molécula de H₂. Ou seja, nossos cálculos auto-consistentes utilizando o método do gradiente conjugado apontam que uma molécula de H₂ aproximada do nanotubo de BC₂N com defeito do tipo B_N irá se dissociar e cada um dos átomos de H ficará ligado sobre átomos de B nas imediações do defeito que formam a ligação B-B, ficando estes átomos de B tetracoordenados. Porém a ligação B-B que era de 1,64 Å agora passa a ser de 1,77 Å ou seja, é enfraquecida. Isto deve-se ao fato do sistema com defeito possuir dois elétrons a menos e, com isso, a molécula de H₂ irá dissociar-se para completar o número

de elétrons do sistema. Esta dissociação provavelmente não irá ocorrer devido ao fato do antissítio B_N apresentar altas energias de formação e, com isso, a probabilidade deste defeito ocorrer é muito pequeno.

Em resumo, neste capítulo mostramos que a adsorção do hidrogênio atômico sobre os nanotubos de BC_2N *zigzag* (4,0) e *armchair* (3,3) modifica as propriedades eletrônicas do sistema e, dependendo do sítio onde ocorre a adsorção do H, o sistema pode apresentar características doadoras ($H-C_I$ e $H-N$) ou aceitadoras ($H-C_{II}$ e $H-B$). Quando o H é adsorvido sobre os átomos de C_I nos tubos (4,0) e (3,3) e sobre os átomos de N no tubo (4,0) e C_{II} no (3,3) estes apresentam comportamento metálico. Um outro fato interessante é que o átomo de hidrogênio é adsorvido preferencialmente sobre os dois átomos de carbono (C_I e C_{II}), os quais comportam-se como ânion ou como cátion. Também adsorvemos dois átomos de H separadamente sobre a superfície do nanotubo sendo que este processo mostrou-se favorável quando comparado com a adsorção de um único átomo de H e a configuração que apresentou energia de ligação mais estável foi a configuração na qual os dois átomos de H são adsorvidos sobre os átomos de C_I e C_{II} na superfície do tubo. Já para o caso da adsorção da molécula de H_2 sobre a superfície dos nanotubos, observamos que em ambas as quiralidades ocorre uma adsorção física da molécula sobre a estrutura do nanotubo. As energias de ligação apresentaram pequena dependência em relação ao sítio sobre o qual a molécula é adsorvida. Estas energias de ligação variam num intervalo de 100 meV a 150 meV e como estamos usando a aproximação GGA, a qual subestima a energia de ligação, não descarta-se a possibilidade destes materiais serem utilizados experimentalmente para armazenar hidrogênio. Quanto à análise das propriedades eletrônicas, as bandas de energia são praticamente inalteradas na presença da molécula nas proximidades de tubo, devido ao fato de ocorrer uma interação do tipo Van der Waals entre o nanotubo e a molécula. Também foi analisada a adsorção da molécula de H_2 sobre o tubo na presença de defeitos do tipo antissítios e vacâncias e, diferentemente dos nanotubos de BN que, na presença de C substitucional, aumentam a energia de ligação, a energia de ligação dos nanotubos de BC_2N na presença de defeitos não é alterada significativamente.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Os objetivos deste trabalho foram estudar a estabilidade e as propriedades eletrônicas de defeitos do tipo vacâncias e antissítios em nanotubos de BC_2N e uma possível aplicação destes materiais na armazenagem de hidrogênio, utilizamos os tubos *zigzag* (4,0) com 6,54 Å de diâmetro e *armchair* (3,3) com 8,34 Å de diâmetro. Com relação aos defeitos estudados encontramos que os antissítios mais estáveis foram B_{CII} e N_{CI} com energias de formação negativas sob condições de crescimento apropriadas, ou seja, rico em B ou em N, apresentando maior estabilidade que os nanotubos sem defeitos. Esses antissítios também apresentam propriedades aceitadoras e doadoras indicando que nanotubos semicondutores de BC_2N do tipo *p* e *n* podem ser obtidos em condições de crescimento apropriadas. Características similares são observadas para os antissítios C_N e C_B , os quais possuem energias de formação aproximadamente zero em condições apropriadas de crescimento. Por outro lado, os antissítios que formam ligações B-B (B_{CI} e B_N) e N-N (N_{CII} e N_B) apresentam altas energias de formação, originando níveis profundos no *gap* do nanotubo.

Para o caso das vacâncias, encontramos que V_N no tubo (4,0) e V_B no tubo (3,3) são as mais estáveis sob condições de crescimento rico em B ou em N, respectivamente.

Essas vacâncias possuem a configuração 5-1DB onde um átomo fica com uma ligação pendente e os outros dois átomos movem-se para formar uma ligação entre eles formando um pentágono na região do defeito. Este átomo com coordenação dois apresenta um elétron desemparelhado localizado na ligação pendente originando um nível profundo no *gap* e exibe uma separação de spin devido à interação de troca em torno de 0,3 eV. A vacância de C_I (V_{CI}) nos tubos (3,3) e (4,0) não apresenta elétrons desemparelhados no átomo que está ligado a outros dois átomos devido à formação de ligações C=N, exibindo características eletrônicas similares ao nanotubo sem defeito (mantendo o caráter semicondutor). Uma situação diferente ocorre para a vacância de C_{II} (V_{CII}) onde dois elétrons ocupam a ligação pendente em ambos os tubos. No tubo (3,3), a estrutura otimizada apresenta $m_s = 0$ com característica semicondutora, implicando em uma configuração de baixo spin $S = 0$. Enquanto que, para o tubo (4,0), é mostrado que $m_s = 2\mu_B$, configuração de alto spin ($S = 1$) e esta vacância apresenta característica semimetálica.

Assim, nossos resultados mostram que sob condições de crescimento adequadas, deverá ser possível sintetizar nanotubos de BC_2N com características aceitadoras e doadoras pela indução de defeitos do tipo antissítios e encontramos que as propriedades eletrônicas dos nanotubos podem mudar drasticamente pela presença de vacâncias.

Como foi discutido no início do capítulo 4, um problema atual que merece atenção é o caso de energia renovável e em especial não poluente. Estudos mostram que uma fonte de energia possível e com zero de poluição é a combustão de hidrogênio. Para que isso seja possível é necessário que o hidrogênio possa ser armazenado de forma segura e eficiente. Este problema, consiste em desafios para os novos materiais nanoestruturados, uma vez que a área de superfície destes materiais é muito superior àquela dos materiais convencionais. Em especial para SWNTs todos os átomos são localizados na superfície.

Estudos envolvendo a armazenagem de hidrogênio por nanotubos de carbono mostram que a eficiência supera muito pouco àquela dos materiais convencionais. Recentemente foi estudado nanotubos de nitreto de boro (BN) e estes mostraram ser um pouco mais eficientes que os nanotubos de carbono.

Por isso, estudamos a adsorção de hidrogênio atômico e molecular em nanotubos de BC_2N . A adsorção foi considerada nos seguintes sítios: sobre um átomo de C_I , C_{II} , B, N e no centro do hexágono. Quando o hidrogênio é adsorvido sobre a superfície dos nanotubos de BC_2N tanto as propriedades eletrônicas quanto energéticas são alteradas e

dependem do sítio onde o H é adsorvido. Os sítios de adsorção mais favoráveis foram sobre C_I e C_{II} e esta preferência está associada ao fato do átomo de C formar quatro ligações covalentes e na natureza sabe-se que a molécula de CH_4 apresenta maior estabilidade do que a molécula de CH_3 . Quanto às propriedades eletrônicas quando o H é adsorvido sobre os átomos C_I e N nos nanotubos *zigzag* e *armchair*, o sistema apresenta características doadoras e o nível de Fermi é deslocado em direção ao fundo da banda de condução já para o caso em que o H é adsorvido sobre os átomos de C_{II} e B em ambos os tubos o sistema apresenta características aceitadoras e o nível de Fermi é deslocado em direção ao topo da banda de valência. A adsorção de H sobre os nanotubos altera as propriedades destes materiais podendo até mesmo modificar o caráter semicondutor para metálico em alguns casos.

Um segundo átomo de H foi adsorvido na estrutura do nanotubo de BC_2N , sendo que a escolha da adsorção deste segundo átomo é na vizinhança do átomo hidrogenado, que pode ser o primeiro ou o segundo vizinho. Este processo mostrou-se favorável para a maioria das configurações analisadas. Entre as configurações com dois átomos de H sobre a estrutura do nanotubo, a configuração mais estável foi $\text{H-C}_I+\text{H-C}_{II}$ para ambas as quiralidades, ou seja, os átomos hidrogenados são carbonos primeiros vizinhos. Três configurações são obtidas para o caso da adsorção de dois átomos de H na superfície do nanotubo de BC_2N , ou seja, teremos centros não ativos eletronicamente quando não existem níveis no *gap* da banda, tipo *p* quando os níveis de energia estão próximos ao topo da banda de valência e tipo *n* quando os níveis de energia estão próximos ao fundo da banda de condução.

Para a adsorção da molécula de H_2 sobre os tubos de BC_2N , a energia de ligação varia num intervalo de 100 meV a 150 meV, dependendo da aproximação para o termo de troca e correlação (LDA ou GGA). Assim, não podemos descartar a possibilidade de armazenar hidrogênio nestes materiais, e isto pode constituir um desafio experimental. Quanto à análise das propriedades eletrônicas, podemos perceber que as bandas de energias são praticamente inalteradas na presença da molécula de H_2 , indicando que a interação entre o tubo e a molécula de H_2 é uma interação do tipo Van der Waals, ou seja, é uma interação bastante fraca (interação física). Também fizemos a análise da adsorção da molécula de H_2 sobre defeitos do tipo antissítios e vacâncias em nanotubos de BC_2N , porém, contrário ao que foi observado para o nanotubo de BN, não percebe-se mudanças

significativas nas energias de ligação quando compara-se com a adsorção da molécula de H_2 sobre os nanotubos sem defeitos.

5.1 Perspectivas Futuras

Acreditamos que este trabalho teórico junto aos métodos experimentais de produção de nanotubos de BCN deverão abrir um novo campo de pesquisas em nanotubos. Isto se deve ao fato que conforme apresentado em nosso trabalho, os nanotubos de BC_2N podem apresentar propriedades superiores àquelas apresentadas tanto pelos nanotubos de carbono quanto de nitreto de boro.

Já como atividade complementar ao trabalho de tese aqui apresentada, iniciamos os cálculos do valor das barreiras de dissociação para a molécula de H_2 ser adsorvida e dissociada sobre a superfície dos nanotubos de BC_2N . Este trabalho está em fase de conclusão. Os resultados parciais indicam que a molécula não deverá ser dissociada facilmente, pois uma barreira de aproximadamente 3 eV foi obtida para a molécula adsorvida sobre um hexágono do nanotubo de BC_2N . No entanto, acreditamos que uma análise mais detalhada desta dissociação incluindo estudos envolvendo dinâmica molecular deve ser realizada e isto foge dos objetivos de nosso trabalho de tese de doutoramento, consistindo em um desafio futuro.

Uma outra atividade complementar a esta tese que já foi realizada, foi o estudo da dopagem ou inclusão de impurezas substitucionais de Si em nanotubos de BC_2N [98]. Neste trabalho obtivemos que as energias de formação para o Si substitucional a um dos átomos da rede do nanotubo (Si_{CI} , Si_{CII} , Si_B e Si_N) são inferiores às energias de formação observadas quando nanotubos de carbono ou de nitreto de boro foram dopados com Si, indicando que a dopagem por Si poderá ocorrer mais facilmente em nanotubos de BC_2N .

Os resultados para a parte eletrônica mostram que a dopagem de Si no sítio dos átomos de C (C_I ou C_{II}) não introduz níveis no *gap*, porém influencia os contornos da banda de valência e de condução. Para Si_B ocorre um desdobramento dos níveis de spin e um nível de spin *down* está presente no *gap* e próximo ao fundo da banda de condução enquanto que o correspondente spin *up* é ressonante com a banda de valência. Para Si_N introduz um nível ressonante com o topo da banda de valência com uma pequena

dependência em relação à quiralidade do tubo, e o sistema passa a exibir propriedades aceitadoras, sugerindo que a presença de defeitos induzidos poderão apresentar características do tipo p em nanotubos de BC_2N .

Finalmente, podemos concluir que devido ao fato de defeitos, dopagem ou impurezas substitucionais alterarem as propriedades eletrônicas e estruturais do nanotubos de BC_2N estes poderão ter várias aplicações tecnológicas assim como armazenagem de hidrogênio e sensores moleculares.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C_{60} : Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162-163, 1985.
- [2] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.
- [3] MIYAMOTO, Y.; RUBIO, A.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Chiral tubules of hexagonal BC_2N . **Phys. Rev. B**, v. 50, n. 7, p. 4976-4979, 1994.
- [4] BLASE, X.; CHARLIER, J.-C.; VITA, A. De; CAR, R. Theory of composite $B_xC_yN_z$ nanotube heterojunctions. **Appl. Phys. Lett.**, v. 70, n. 2, p. 197-199, 1997.
- [5] BLASE, X.; CHARLIER, J.-Ch.; VITA, A. De; CAR, R. Structural and electronic properties of composite $B_xC_yN_z$ nanotubes and heterojunctions. **Appl. Phys. A - Mat. Sci. Proc.**, v. 68, p. 293-300, 1999.
- [6] BLASE, X. Properties of composite $B_xC_yN_z$ nanotubes and heterojunctions. **Comp. Mat. Sci.**, v. 17, p. 107-114, 2000.
- [7] BAI, X. D.; YU, J.; LIU, S.; WANG, E. G. Role of nickel particles in selected growth of boron carbonitride tubular structures. **Chem. Phys. Lett.**, v. 325, p. 485-489, 2000.
- [8] YIN, L.-M.; BANDO, Y.; GOLBERG, D.; GLOTER, A.; LI, M.-S.; YUAN, X.; SEKIGUCHI, T. Porous BCN nanotubular fibers: growth and spatially resolved cathodoluminescence. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 127, n. 47, p. 16354-16355, 2005.

- [9] WENG-SIEH, Z.; CHERREY, K.; CHOPRA, N. G.; BLASE, X.; MIYAMOTO, Y.; RUBIO, A.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G.; ZETTL, A.; GRONSKY, R. Synthesis of $B_xC_yN_z$ nanotubules. **Phys. Rev. B**, v. 51, n. 16, p. 11229-11232, 1995.
- [10] SEN, R.; SATISHKUMAR, B. C.; GOVINDARAJ, A.; HARIKUMAR, K. R.; RAINA, G.; ZHANG, J.-P.; CHEETHAM, A. K.; RAO, C. N. R. B-C-N, C-N and B-N nanotubes produced by the pyrolysis of precursor molecules over Co catalysts. **Chem. Phys. Lett.**, v. 287, p. 671-676, 1998.
- [11] ALLEN, F. H.; KENNARD, O.; WATSON, D. G.; BRAMMER, L.; ORPEN, G.; TAYLOR, R. Tables of bond lengths determined by x-ray and neutron diffraction. Part I. Bond lengths in organic compounds. **J. Chem. Soc. Perkin Trans. II**, p. S1-S19, 1987.
- [12] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 183-191, 2007.
- [13] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, p. 666-669, 2004.
- [14] LEE, C.; WEI, X.; KY SAR, J. W.; HONE, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science**, v. 321, p. 385, 2008.
- [15] PONOMARENKO, L. A.; SCHEDIN, F.; KATSNELSON, M. L.; YANG, R.; HILL, E. W.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. Chaotic dirac billiard in graphene quantum dots. **Science**, v. 320, p. 356, 2008.
- [16] ZUNGER, A.; KATZIR, A.; HALPERIN, A. Optical properties of hexagonal boron nitride. **Phys. Rev. B**, v. 13, p. 5560-5573, 1976.
- [17] BADZIAN, A. R.; NIEMYSKI, T.; APPENHEIMER, S.; OLKUSNIK, E. In proceedings of the international conference on chemical vapor deposition. **American Nuclear Society, Hinsdale, IL**, v. 3, 1972.
- [18] LIU, A. Y.; WENTZCOVITCH, R. M.; COHEN, M. L. A. Atomic arrangement and electronic structure of BC_2N . **Phys. Rev. B**, v. 39, n. 3, p. 1760-1765, 1989.

- [19] GUERINI, S.; PIQUINI, P. First-principles study of the (11 $\bar{2}$)over-bar0)hBN/(11 $\bar{2}$)over-bar)cBN interface. **Phys. Rev. B**, v. 71, p. 193305, 2005.
- [20] FRIEDMANN, T. A.; MIRKARIMI, P. B.; MEDLIN, D. L.; McCARTY, K. F.; KLAUS, E. J.; BOEHME, D. R.; JOHNSEN, H. A.; JOHNSEN, H. A.; MILLS, M. J.; OTTESEN, D. K.; BARBOUR, J. C. Ion-assisted pulsed laser deposition of cubic boron nitride films. **J. Appl. Phys**, v. 76, p. 3088, 1994.
- [21] MATTESINI, M.; MATAR, F. S. First-principles characterisation of the new ternary heterodiamond BC₂N phases. **Computational Materials Science**, v. 20, p. 107, 2001.
- [22] KOUVETAKIS, J.; SASAKI, C.; SHEN, C.; HAGIWARA, R.; LERNER, M.; KRISHNAN, K. M.; BARTLETT, N. Novel aspects of graphite intercalation by fluorine and fluorides and new B/C, C/N and B/C/N materials based on the graphite network. **Synthetic Metals**, v. 34, p. 1, 1990.
- [23] NAKANO, S.; AKAISHI, M.; SASAKI, T.; YAMAOKA, S. Segregative Crystallization of Several Diamond-like Phases from the Graphitic BC₂N without an Additive at 7.7 GPa. **Chem. Mater**, v. 6, p. 2246, 1994.
- [24] KNITTLE, E.; KANER, R. B.; JEANLOZ, R.; COHEN, M. L. High-pressure synthesis, characterization, and equation of state of cubic C-BN solid solutions. **Phys. Rev. B**, v. 51, p. 12149, 1995.
- [25] SOLOZHENKO, V. L.; ANDRAULT, D.; FIQUET, G.; MEZOUAR, M.; RUBIE, D. Synthesis of superhard cubic BC₂N. **Appl. Phys. Lett.**, v. 78, p. 1385, 2001.
- [26] PAN, Z.; SUN, H.; CHEN, C. Interlayer stacking and nature of the electronic band gap in graphitic BC₂N: First-principles pseudopotential calculations. **Phys. Rev. B**, v. 73, p. 193304, 2006.
- [27] ZHANG, R. Q.; CHAN, K. S.; CHEUNG, H. F.; LEE, S. T. Energetics of segregation in β -C₂BN **Appl. Phys. Lett.**, v. 75, p. 2259, 1999.

- [28] LAMBRECHT, W. R. L.; SEGALL, B. Electronic structure of (diamond C)/(sphalerite BN) (110) interfaces and superlattices. **Phys. Rev. B**, v. 40, p. 9909, 1989.
- [29] RAO, C. N. R.; SATISHKUMAR, B. C.; GOVINDARAJ, A.; NATH, M. Nanotubes. **Chemphyschem**, v. 2, n. 2, p. 78-105, 2001.
- [30] SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. **Physical properties of carbon nanotubes**. London: Imperial College Press, 1998.
- [31] BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; DE HEER, W. A. Carbon nanotubes - the route toward applications. **Science**, v. 297, p. 787-792, 2002.
- [32] FERREIRA, O. P. *Nanotubos de Carbono: Preparação e caracterização*. 2003, 38 f. Monografia (Exame Geral de Qualificação de Doutorado)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2003.
- [33] SAITO, Y.; HAMAGUCHI, K.; MISUSHIMA, R.; UEMURA, S.; NAGASAKO, T.; YOTANI, J.; SHIMOJO, T. Field emission from carbon nanotubes and its application to cathode ray tube lighting elements. **Appl. Surf. Sci.**, v. 146, p. 305-311, 1999.
- [34] MAUGER, M.; BINH, V. T.; LAVESQUE, A.; GUILLOT, D. Freestanding vertically aligned arrays of individual carbon nanotubes on metallic substrates for field emission cathodes. **Appl. Phys. Lett.**, v. 85, n. 2, p. 305-307, 2004.
- [35] TREACY, M. M. J.; EBBESEN, T. W.; GIBSON, J. M. Exceptionally high young's modulus observed for individual carbon nanotubes. **Nature**, v. 381, p. 678-680, 1996.
- [36] WONG, E. W.; SHEEHAN, P. E.; LIEBER, C. M. Nanobeam mechanics: Elasticity, strength and toughness of nanorods and nanotubes. **Science**, v. 277, p. 1971-1975, 1997.
- [37] IIJIMA, S.; BRABEC, C.; MAITI, A.; BERNHOLC, J. Structural flexibility of carbon nanotubes. **J. Chem. Phys.**, v. 104, n. 5, p. 2089-2092, 1996.

- [38] RUBIO, A.; CORKILL, J. L.; COHEN, M. L. Theory of graphitic boron nitride nanotubes. **Phys. Rev. B**, v. 49, p. 5081, 1994.
- [39] STEPHAN, O.; AJAYAN, P. M.; COLLIEX, C.; REDLICH, Ph.; LAMBERT, J. M.; BERNIER, P.; LEFIN, P. Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen. **Science**, v. 266, p. 1683, 1994.
- [40] TERRONES, M.; BENITO, A. M.; MANTECA-DIEGO, C.; HSU, W. K.; OSMAN, O. I.; HARE, J. P.; REID, D. G.; TERRONES, H.; CHEETHAM, A. K.; PRASSIDES, K.; KROTO, H. W.; WALTON, D. R. W. Pyrolytically grown $B_xC_yN_z$ nanomaterials: nanofibres and nanotubes **Chem. Phys. Lett.**, v. 257, p. 576, 1996.
- [41] WENG-SIEH, Z.; CHERREY, K.; CHOPRA, N. G.; BLASE, X.; MIYAMOTO, Y.; RUBIO, A.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G.; ZETTL, A.; GRONSKY, R.; Synthesis of $B_xC_yN_z$ nanotubules. **Phys. Rev. B**, v. 51, p. 11229, 1995.
- [42] CHOPRA, N. G.; LUYKEN, R. J.; CHERREY, K.; CRESPI, V. H.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G.; ZETTL, A. Boron Nitride Nanotubes. **Science**, v. 269, p. 966, 1995.
- [43] TERRONES, M.; HSU, W. K.; TERRONES, H.; ZHANG, J. P.; RAMOS, S.; HARE, J. P.; CASTILLO, R.; PRASSIDES, K.; CHEETHAM, A. K.; KROTO, H. W.; WALTON, D. R. M.; Metal particle catalysed production of nanoscale BN structures. **Chem. Phys. Lett.**, v. 259, p. 568, 1996.
- [44] BOULANGER, L.; ANDRIOT, B.; CAUCHETIER, M.; WILLAIME, F.; Concentric shelled and plate-like graphitic boron nitride nanoparticles produced by CO_2 laser pyrolysis. **Chem. Phys. Lett.**, v. 234, p. 227, 1996.
- [45] TERRONES, M.; BENITO, A. M.; MANTECA-DIEGO, C.; HSU, W. K.; OSMAN, O. I.; HARE, J. P.; REID, D. G.; TERRONES, H.; CHEETHAM, A. K.; PRASSIDES, K.; KROTO, H. W.; WALTON, D. R. M. Pyrolytically grown $B_xC_yN_z$ nanomaterials: nanofibres and nanotubes. **Chem. Phys. Lett.**, v. 257, p. 576, 1996.

- [46] GLERUP, M.; KANZOW, H.; ALMAIRAC, R.; CASTIGNOLLES, M.; BERNIER, P. Synthesis of multi-walled carbon nanotubes and nano-fibres using the aerosol method with metal-ions as the catalyst precursors. **Chem. Phys. Lett.**, v. 377, p. 293, 2003.
- [47] GLERUP, M.; CASTIGNOLLES, M.; HOLZINGER, M.; HUG, G.; LOISEAU, A.; BERNIER, P. Synthesis of highly nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes. **Chem. Comm.**, p. 2542, 2003.
- [48] GOLBERG, D.; BANDO, Y.; HAN, W.; KURASHIMA, K.; SATO, T. Single-walled B-doped carbon, B/N-doped carbon and BN nanotubes synthesized from single-walled carbon nanotubes through a substitution reaction. **Chem. Phys. Lett.**, v. 308, p. 337, 1999.
- [49] LAN, A.; MUKASYAN, A. Hydrogen storage capacity characterization of carbon nanotubes by a microgravimetric approach. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, n. 33, p. 16011-16016, 2005.
- [50] BAIERLE, R. J.; PIQUINI, P.; SCHMIDT, T. M.; FAZZIO, A. Hydrogen adsorption on carbon-doped boron nitride nanotube. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 21184-21188, 2006.
- [51] OKU, T.; KUNO, M.; NARITA, I. Hydrogen storage in boron nitride nanomaterials studied by TG/DTA and cluster calculation. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 65, n. 2, p. 549-552, 2004.
- [52] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**, Harcourt Brace College Publishers, 1976.
- [53] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.
- [54] THOMAS, L. H.; **Proc. Camb. Phil. Soc.**, v. 23, p. 542, 1927.
- [55] FERMI, E. **Z. Physik**, v. 48, p. 73, 1928.
- [56] BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. **Ann. Phys. Leipzig**, v. 84, p. 457, 1927.

- [57] KOHN, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. **Rev. Mod. Phys.**, v. 71, n. 5, p. 1253-1266, 1999.
- [58] POPLE, J. A. Nobel Lecture: Quantum chemical models. **Rev. Mod. Phys.**, v. 71, n. 5, p. 1267-1274, 1999.
- [59] KOHN, W.; SHAM, J. L. Self-Consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.
- [60] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.
- [61] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron. **Phys. Rev. B**, v. B37, n. 2, p. 785-789, 1988.
- [62] BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **J. Phys. Chem.**, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993.
- [63] PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Phys. Rev. B**, v. 33, n. 12, p. 8800-8802, 1986.
- [64] PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev. B**, v. 33, n. 12, p. 8822-8824, 1986.
- [65] BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Phys. Rev. A**, v. 38, n. 6, p. 3098-3100, 1988.
- [66] 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.
- [67] TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Phys. Rev. B**, v. 43, n. 3, p. 1993-2006, 1991.
- [68] ZUNGER, A.; COHEN, M. L. First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms. **Phys. Rev. B**, v. 18, n. 10, p. 5449-5472, 1978.

- [69] KERKER, G. P. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. **J. Phys. C**, v. 13, n. 9, p. L189-L194, 1980.
- [70] HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. **Phys. Rev. Lett.**, v. 43, n. 20, p. 1494-1497, 1979.
- [71] ORDEJÓN, P.; ARTACHO, E.; SOLER, J. M. Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems. **Phys. Rev. B**, v. 53, n. 16, p. R10441-R10444, 1996.
- [72] SÁNCHEZ-PORTAL, D.; ORDEJÓN, P.; ARTACHO, E.; SOLER, J. M. Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets. **Int. J. of Quantum Chem.**, v. 65, n. 5, p. 453-461, 1997.
- [73] SOLER, J. M.; ARTACHO, E.; GALE, J. D.; GARCIA, A.; JUNQUERA, J.; ORDEJÓN, P.; SÁNCHEZ-PORTAL, D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 14, n. 11, p. 2745-2779, 2002.
- [74] KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M. Efficacious form for model pseudopotentials. **Phys. Rev. Lett.**, v. 48, p. 1425, 1982.
- [75] JUNQUERA, J.; PAZ, O.; SÁNCHEZ-PORTAL, D.; ARTACHO, E. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. **Phys. Rev. B**, v. 64, n. 23, p. 235111, 2001.
- [76] SANKEY, O. F.; NIKLEWSKI, D. J. Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. **Phys. Rev. B**, v. 40, n. 6, p. 3979-3995, 1989.
- [77] MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Phys. Rev. B**, v. 13, n. 12, p. 5188-5192, 1976.
- [78] WANG, W. L.; BAI, X. D.; LIU, K. H.; XU, Z.; GOLBERG, D.; BANDO, Y.; WANG, E. G. Direct synthesis of B-C-N single-walled nanotubes by bias-assisted hot filament chemical vapor deposition. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 128, p. 6530, 2006.

- [79] ROSSATO, J.; BAIERLE, R. J.; ORELLANA, W. Stability and electronic properties of vacancies and antisites in BC₂N nanotubes. **Phys. Rev. B**, v. 75, p. 235401, 2007.
- [80] CORDERO, B.; GÓMEZ, V.; PLATERO-PRATS, A. E.; REVÉS, M.; ECHEVERRÍA, J.; CREMADES, E.; BARRAGÁN, F.; ALVAREZ, S. Covalent radii revisited. **Dalton Trans.**, p. 2832-2838, 2008.
- [81] XIANG, H. J.; YANG, J.; HOU, J. G.; ZHU, Q. First-principles study of small-radius single-walled BN nanotubes. **Phys. Rev. B**, v. 68, p. 035427, 2003.
- [82] PAN, H.; FENG, Y. P.; LIN, J. Ab initio study of single-wall BC₂N nanotubes. **Phys. Rev. B**, v. 74, p. 045409, 2006.
- [83] PAN, H.; FENG, Y. P.; LIN, J. First-principles study of optical spectra of single-wall BC₂N nanotubes. **Phys. Rev. B**, v. 73, p. 035420, 2006.
- [84] MAZZONI, M. S. C.; NUNES, R. W.; AZEVEDO, S.; CHACHAM, H. Electronic structure and energetics of B_xC_yN_z layered structures. **Phys. Rev. B**, v. 73, p. 073108, 2006.
- [85] AZEVEDO, S. Energetic stability of B-C-N monolayer. **Phys. Lett. A**, v. 351, p. 109-112, 2006.
- [86] SCHMIDT, T. M.; BAIERLE, R. J.; PIQUINI, P. FAZZIO, A. Theoretical study of native defects in BN nanotubes. **Phys. Rev. B**, v. 67, n. 11, p. 113407, 2003.
- [87] PIQUINI, P.; BAIERLE, R. J.; SCHMIDT, T. M.; FAZZIO, A. Formation energy of native defects in BN nanotubes: an ab initio study. **Nanotechnology**, v. 16, n. 6, p. 827-831, 2005.
- [88] DA SILVA, A. J. R.; FAZZIO, A.; ANTONELLI, A. Bundling up carbon nanotubes through wigner defects. **Nano Lett.**, v. 5, n. 6, p. 1045-1049, 2005.
- [89] ROSSATO, J.; BAIERLE, R. J.; FAZZIO, A.; MOTA, R. Vacancy formation process in carbon nanotubes: First-principles approach. **Nano Lett.**, v. 5, n. 1, p. 197-200, 2005.

- [90] ORELLANA, W.; FUENTEALBA, P. Structural, electronic and magnetic properties of vacancies in single-walled carbon nanotubes. **Surf. Sci**, v. 600, n. 18, p. 4305-4309, 2006.
- [91] BAIERLE, R. J.; PIQUINI, P.; NEVES, L. P.; MIWA, R. H. Ab initio study of native defects in SiC nanotubes. **Phys. Rev. B**, v. 74, p. 155425, 2006.
- [92] COLUSSI, M. L.; BAIERLE, R. J.; MIWA, R. H. Stability and electronic properties of native defects and substitutional impurities in GaN nanotubes. **J. Appl. Phys.**, v. 104, p. 033712, 2008.
- [93] LU, A. J.; PAN, B. C. Nature of single vacancy in achiral carbon nanotubes. **Phys. Rev. Lett.**, v. 92, n. 10, p. 105504, 2004.
- [94] MA, Y.; LEHTINEN, O.; FOSTER, A. S.; NIEMINEN, R. M. Magnetic properties of vacancies in graphene and single-walled carbon nanotubes. **New J. Phys.**, v. 6, n. 68, 2004.
- [95] ROSSATO, J.; BAIERLE, R. J.; SCHMIDT, T. M.; FAZZIO, A. First-principles study of the adsorption of atomic and molecular hydrogen on BC₂N nanotubes. **Phys. Rev. B**, v. 77, p. 35129, 2008.
- [96] DUPLOCK, E. J.; SCHEFFLER, M.; LINDAN, P. J. D. Hallmark of perfect graphene. **Phys. Rev. Lett.**, v. 92, n. 22, p. 225502, 2004.
- [97] WU, X.; YANG, J.; HOU, J. G.; ZHU, Q. Defects-enhanced dissociation of H₂ on boron nitride nanotubes. **J. Chem. Phys.**, v. 124, p. 054706, 2006.
- [98] RUPP, C. J.; ROSSATO, J.; BAIERLE, R. J. First principles study of Si-doped BC₂N nanotubes. **J. Chem. Phys.**, v. 130, p. 114710, 2009.