

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

**CAMPOS ELÉTRICOS TRANSVERSAIS SOBRE  
NANOTUBOS DE CARBONO:  
UM ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

**TESE DE DOUTORADO**

**Leandro Barros da Silva**

**Santa Maria, RS, Brasil  
2008**

# **CAMPOS ELÉTRICOS TRANSVERSAIS SOBRE NANOTUBOS DE CARBONO: UM ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

**por**

**Leandro Barros da Silva**

Tese apresentada ao 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.**

**Orientadora: Solange Binotto Fagan**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2008**

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

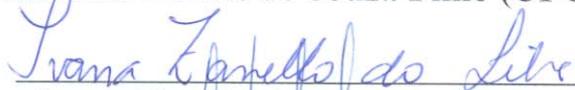
**CAMPOS ELÉTRICOS TRANSVERSAIS SOBRE  
NANOTUBOS DE CARBONO: UM ESTUDO DE PRIMEIROS  
PRINCÍPIOS**

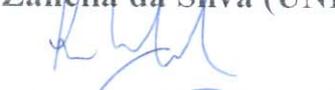
elaborada por  
**Leandro Barros da Silva**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

  
\_\_\_\_\_  
**Solange Binotto Fagan (UNIFRA)**  
(Presidente/Orientadora)

  
\_\_\_\_\_  
**Antônio Gomes de Souza Filho (UFC)**

  
\_\_\_\_\_  
**Ivana Zanella da Silva (UNIFRA)**

  
\_\_\_\_\_  
**Lúcio Strazzabosco Dorneles (UFSM)**

  
\_\_\_\_\_  
**Ricardo Meurer Papaléo (PUC/RS)**

Santa Maria, 25 de março de 2008.

Aos meus pais e irmãos e à Tita.

## AGRADECIMENTOS

A defesa de uma Tese costuma ser o ato final de um longo processo no qual muitas pessoas vêm e vão, cada uma delas influenciando em diferentes medidas, quase sempre sem intensão explícita. E isto faz da seção de agradecimentos necessariamente uma lista muito grande, e, por precisar condensá-la, também um pouco injusta com aqueles que ficam de fora. Contando-se os dez anos desde o ingresso no curso de Física aos três anos de ensino médio são treze anos de UFSM, que frequento desde os 14 anos de idade. Fui aluno de muita gente, colega de mais gente ainda, professor de alguns, e todos eles têm sua parcela de contribuição em minha formação. Gostaria de agradecer nominalmente, mas, diante da impossibilidade, gostaria que todos aqueles que me conheceram e conviveram comigo se sintam cumprimentados. Obrigado.

Gostaria, ainda assim, de citar alguns nomes. Agradeço à Solange Fagan, com quem eu convivo desde que ela ainda concluía o seu doutorado, e, de certa forma, já participava da minha orientação quando eu ainda fazia a iniciação científica e o mestrado, e, agora formalmente, no meu doutorado. Agradeço pela dedicação e a boa vontade com que ela me recebeu para que eu pudesse concluir este doutorado, com o interesse em me integrar à sua equipe e à atenção e carinho em me encaminhar para os futuros projetos.

Agradeço ao Ronaldo Mota, que me apresentou o “nanomundo” e me orientou na iniciação científica, no mestrado e nos primeiros semestres do doutorado. Sua liderança natural e seu senso prático sempre foram inspiradores.

Obrigado ao Celso da Silva, professor de valiosíssimos conselhos, um mestre no completo sentido da palavra.

Agradeço ao Paulo Piquini e sua grande disposição em me atender sempre que precisava, com seu positivo interesse em se envolver em todos os assuntos e resolver todos os problemas.

Um muito obrigado aos colegas do Laboratório de Estrutura Eletrônica dos Materiais, que com suas perguntas iam testando meus pontos fracos e, inconscientemente, indicando novas direções a seguir. Obrigado pelas centenas de “mates” compartilhados e pelos quilolitros de café. Obrigado aos professores do Departamento de Física pelo acompanhamento e ensinamentos. Obrigado ao pessoal do LMMM pela

---

excelente amizade e pelo esforçado futebol. Agradeço institucionalmente à CAPES, que manteve minha bolsa, sem a qual não seria possível realizar este trabalho, e ao CENAPAD-UNICAMP, pelo tempo computacional.

Um obrigado à Saionara, pela contagiante disposição e alto-astrol, sem nunca deixar de atender qualquer coisa que eu precisasse. Agradeço também ao Sérgio Magalhães, coordenador em um grande período do doutorado, e ao Fred, do Departamento, que eram meus “contatos” com a Instituição.

Ao meu pai, o “seu” Délcio, que nunca precisou nos dizer pra nos dedicarmos aos estudos: seu exemplo sempre foi absolutamente inspirador. Não consigo lembrar de ver o pai algum momento sem algo nas mãos pra ler, e isso me contagiou irremediavelmente desde a primeira infância. O incentivo para que eu fizesse o doutorado e me dedicasse aos estudos era tanto, que, de certa forma, essa Tese é dele também. À minha mãe, que sempre se orgulhou muito do filho pós-graduado, o que me investiu de uma certa responsabilidade, afinal não poderia desapontá-la, e, por isso, sempre tentei fazer o melhor. Meus irmãos, Letícia e Filipe, pessoas de particular inteligência, a quem espero ter inspirado um pouco. Obrigado aos meus sogros e cunhados, que me acompanharam e nunca deixaram de me incentivar.

Gostaria de agradecer especialmente à minha esposa Chrystiane. Nenhuma pessoa foi mais presente e importante do que ela, que todos as manhãs, logo após o “bom-dia”, me desejava um “futuro de muito sucesso”. Só o tempo sabe dessas coisas, e ninguém pode prever o que pode acontecer, mas a simples expectativa que ela cria já são suficientes pra fazer de mim um pouco mais feliz.

O universo não é uma idéia minha.  
A minha idéia do Universo é que é uma idéia minha.  
A noite não anoitece pelos meus olhos,  
A minha idéia da noite é que anoitece por meus olhos.  
Fora de eu pensar e de haver quaisquer pensamentos  
A noite anoitece concretamente  
E o fulgor das estrelas existe como se tivesse peso.

(Fernando Pessoa, poeta português, 1888-1935.)

# RESUMO

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

## **CAMPOS ELÉTRICOS TRANSVERSAIS SOBRE NANOTUBOS DE CARBONO: UM ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

AUTOR: LEANDRO BARROS DA SILVA

ORIENTADORA: SOLANGE BINOTTO FAGAN

Data e local da defesa: Santa Maria, 25 de março de 2008.

Na presente Tese estudamos através de métodos de primeiros princípios os efeitos de campos elétricos uniformes transversais sobre as propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos de carbono. Apresentamos o estudo da formação de nanotubos de carbono dopados com Si através da interação com nanotubos apresentando vacâncias simples e investigamos a ação de campos elétricos sobre nanotubos de carbono semicondutores e metálicos, sejam eles puros, funcionalizados por ácido carboxílico ou dopados com Si.

Toda investigação foi realizada através de simulações computacionais baseadas na teoria do funcional da densidade, utilizando-se, para tanto, o código computacional SIESTA. Uma revisão teórica dos métodos é apresentada, bem como as justificativas de emprego desta metodologia.

Mostramos inicialmente que nanotubos de carbono apresentando vacâncias simples constituem um centro de alta reatividade, que pode ser empregado para adsorver substâncias de interesse e formar ligações covalentes com sua superfície. Utilizamos esta característica para investigar a possível formação de um nanotubo dopado com Si, analisando possíveis barreiras de energia e observando os diversos passos de rearranjo estrutural até a estabilização do sistema.

Apresentamos, em seguida, os efeitos de campos elétricos transversais sobre nanotubos de carbono. Mostramos que campos elétricos transversais têm efeitos marcantes sobre a estrutura eletrônica de nanotubos semicondutores, provocando uma diminuição do *gap* de banda que depende da intensidade do campo aplicado e do

---

raio do nanotubo, podendo ocorrer uma transição semicondutor-metal. Observamos que estes campos provocam uma polarização dos nanotubos, e apresentamos as diferenças observadas nesta resposta por nanotubos semicondutores e metálicos.

Estudamos a ação de campos elétricos transversais sobre nanotubos semicondutores e metálicos funcionalizados com carboxila. Observamos que a presença deste grupo na superfície permite uma nova resposta aos campos elétricos, levando a alterações substanciais nas propriedades eletrônicas do sistema, como bandas de energia e densidades de estado, além de modificar a população eletrônica, levando à polarização do sistema. Finalizamos esta Tese com o estudo da ação de campos elétricos sobre nanotubos dopados com Si e com o sistema formado por um nanotubo dopado com Si e funcionalizados com ácido carboxílico. A influência destas modificações estruturais sobre as propriedades eletrônicas são apresentadas e os resultados, discutidos.

Apresentamos, finalmente, as conclusões pertinentes a este trabalho, com suas implicações e possíveis conexões com a prática de realização experimental.

Palavras-chave: nanotubos de carbono; funcionalização; campos elétricos.

# **ABSTRACT**

Doctorate Thesis

Programa de Pós-Graduação em Física

Universidade Federal de Santa Maria

## **TRANSVERSE ELECTRIC FIELDS ON CARBON NANOTUBES: A FIRST PRINCIPLES STUDY**

AUTHOR: LEANDRO BARROS DA SILVA

ADVISOR: SOLANGE BINOTTO FAGAN

Date and place: Santa Maria, march 25<sup>th</sup>, 2008.

In this Thesis we studied through first principles methods the effects of uniform transversal electric fields on the structural and electronic properties of carbon nanotubes. We study the formation of Si-doped carbon nanotubes through the interaction of Si with single-vacant nanotubes and investigate the action of electric fields on semi-conducting and metallic carbon nanotubes, both pure carbon, carboxylated or Si-doped nanotubes.

All investigations were done using computational first principles simulations based on the density functional theory using the SIESTA code. Firstly, we show that carbon nanotubes with single vacancies are highly reactive centers, which can be used as adsorbing sites for selected substances to form covalent bonds on surface. This feature is used to investigate the possibility of forming Si-doped carbon nanotube, analyzing possible energetic barriers and observing the steps of the structural rearrangement to the complete stabilization.

The effect of the transversal electric field applied on carbon nanotubes was also investigated. The applied field has a remarkable influence on electronic structure of the semiconductor carbon nanotubes, leading to a band gap decreasing which is dependent on the field intensity and nanotube radius, including a possible semiconductor-metal transition. It is also observed that the electric field induces electric polarization and a comparison between semiconductor and metal tubes is presented.

In the same way, the action of transversal electric fields on semiconductor and metallic carbon nanotubes functionalized with carboxylic group was estimated. We ob-

---

serve that the presence of carboxyl in the nanotube surface modifies the response to the electric field, leading to considerable alterations on the electronic structure of the original system, such as energy bands, inducing an electric polarization and charge transfers between the adsorbed molecules and the carbon nanotube. Therefore, we also study the electric fields action on carboxylated Si-doped carbon nanotubes. The electronic and structural properties of these systems are analyzed and the results discussed.

Keywords: Carbon nanotube; functionalization; electric fields.

## Sumário

<b>1 ASPECTOS HISTÓRICOS E PANORAMA DE PESQUISA EM NANOTUBOS DE CARBONO</b>	<b>17</b>
1.1 Breve história da pesquisa em nanotubos de carbono . . . . .	17
1.2 Algumas aplicações dos nanotubos de carbono . . . . .	20
1.3 O papel da simulação computacional . . . . .	24
1.4 Sequência da Tese . . . . .	25
<b>2 A FÍSICA DOS NANOTUBOS DE CARBONO</b>	<b>27</b>
2.1 Propriedades estruturais de nanotubos de carbono . . . . .	27
2.2 Propriedades eletrônicas de nanotubos de carbono . . . . .	30
<b>3 CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS</b>	<b>34</b>
3.1 Introdução aos métodos de primeiros princípios . . . . .	34
3.2 Teoria do funcional da densidade . . . . .	34
3.2.1 Formulação geral . . . . .	34
3.2.2 Equações de Kohn-Sham . . . . .	36
3.2.3 Aproximações para os termos de troca e correlação . . . . .	39
3.3 Solução das Equações de Kohn-Sham . . . . .	40
3.3.1 Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	41
3.3.2 Teoria do pseudopotencial . . . . .	42
3.3.3 Espaço recíproco . . . . .	44
3.4 O código SIESTA . . . . .	46
<b>4 ADSORÇÃO DE SILÍCIO EM NANOTUBOS DE CARBONO COM VACÂNCIA</b>	<b>50</b>
4.1 Introdução . . . . .	50
4.2 Nanotubos (8,0) apresentando vacâncias simples . . . . .	51
4.3 Adsorção de Si atômico sobre nanotubos com vacâncias . . . . .	54

---

<b>5</b>	<b>NANOTUBOS DE CARBONO SOB AÇÃO DE CAMPOS ELÉTRICOS</b>	<b>60</b>
5.1	Introdução . . . . .	60
5.2	Nanotubos (8,0) e (5,5) sob ação de campos elétricos . . . . .	61
5.3	Nanotubos (8,0) funcionalizados por COOH . . . . .	68
5.4	Nanotubos (5,5) funcionalizados por COOH . . . . .	74
5.5	Nanotubos (8,0) dopados com Si . . . . .	80
5.6	Nanotubos (8,0) dopados com Si funcionalizados por COOH . . . . .	84
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>90</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>94</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>102</b>

## Lista de Figuras

1.1	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas observados por Iijima [1]. . . . .	18
1.2	Número total de artigos publicados em periódicos científicos por ano de publicação contendo as expressões <i>nanotube</i> ou <i>nanotubes</i> no título, resumo ou palavras-chave, segundo o indexador <i>Web of Science</i> [16]. . . . .	19
1.3	Nanoatuador desenvolvido na Universidade de Berkeley por Fennimore e equipe [21]. Em (a), o esquema do dispositivo e em (b), uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM). . . . .	21
1.4	(a) Vista esquemática de um SWCNT-FET, onde um nanotubo (indicado pela letra B) é conectado a dois eletrodos de Pt (A e C) sobre um substrato de Si coberto com uma camada de SiO <sub>2</sub> de 300 nm de espessura. (b) Curva I-V para o FET mostrado em (a), para vários valores de tensão de <i>gate</i> [23]. (c) Vista esquemática de um SWCNT-FET coberto por um polímero e funcionalizado por uma biotina, utilizado para biodetecção (nesta figura, uma streptavidina) [61]. . . . .	24
2.1	Representação das estruturas (a) diamante e (b) grafite. . . . .	28
2.2	(a) Representação do vetor quiral no plano gráfico. (b) Nanotubo (3,3). . . . .	29
2.3	Estados permitidos de um nanotubo de carbono superpostos à Primeira Zona de Brillouin do grafeno [65]. . . . .	31
2.4	(a) <i>Gap</i> de energia <i>versus</i> raio do nanotubo. (b) Distorção dos orbitais devido à curvatura da superfície. (c) Mudança na primeira zona de Brillouin de um nanotubo de carbono <i>zigzag</i> devido à curvatura da superfície [68]. . . . .	32
2.5	Estrutura de bandas de nanotubos (a) <i>armchair</i> (5, 5), (b) <i>zigzag</i> (8, 0) e (c) <i>zigzag</i> (12, 0). O nível de Fermi está deslocado para o zero, indicada pela linha tracejada. . . . .	33

4.1	(a) Perspectivas da célula unitária de um v-SWCNT (8,0). À direita, as dimensões da caixa de simulação. (b) Comprimentos de ligação dos átomos do par 5-9 e indicação dos carbonos $\alpha$ ( $C_\alpha$ ), $\beta$ ( $C_\beta$ ) e $\gamma$ ( $C_\gamma$ ). Todos os valores estão em Å. . . . .	52
4.2	Bandas de energia para (a) SWCNT (8,0) sem defeitos e (b) v-SWCNT (8,0). As linhas tracejadas indicam os respectivos níveis de Fermi. . . .	53
4.3	(a) Isosuperfície da LDOS do nível aceitador na região do <i>gap</i> de banda do v-SWCNT (8,0) e (b) a PDOS projetada sobre os orbitais do $C_\alpha$ . Em (b), o nível de Fermi foi deslocado para o zero. . . . .	54
4.4	(a) Definição do parâmetro $Y$ . (b) Representação da adsorção de Si atômico em v-SWCNT (8,0). (c) Configuração mais estável completamente relaxada. . . . .	55
4.5	Densidade total de carga para as configurações $Y=8,70\text{Å}$ ; $8,20\text{Å}$ e $7,54\text{Å}$ . O comprimento de ligação C-C é indicado. Todos os valores em Å. . . .	55
4.6	Energia total <i>versus</i> $Y$ para a adsorção de Si em v-SWCNT, onde $E_0$ é a energia total do sistema Si-SWCNT completamente relaxado. No detalhe, região próxima ao mínimo de energia. . . . .	56
4.7	Bandas de energia para (a) $Y=8,70\text{Å}$ , (b) $Y=8,21\text{Å}$ , (c) $Y=7,55\text{Å}$ e (d) para o sistema totalmente relaxado. . . . .	57
4.8	PDOS projetadas sobre os orbitais dos carbonos $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ e sobre o átomo de Si para (a) $Y=8,70\text{ Å}$ , (b) $Y=8,21\text{ Å}$ , (c) $Y=7,55\text{ Å}$ e (d) para o sistema totalmente relaxado. Nos detalhes, ampliação do gráfico nas vizinhanças do nível de Fermi. . . . .	58
5.1	Representação da simulação de um campo elétrico uniforme sendo aplicado sobre um nanotubo de carbono. . . . .	61
5.2	Estrutura de SWCNT (8,0) para (a) campo externo nulo, (b) $E=0,1\text{V/Å}$ e (c) $E=0,4\text{V/Å}$ . Todos os comprimentos de ligação são dados em Å. . . .	62
5.3	Bandas de energia de nanotubos (8,0) para campos elétricos de intensidades (a) $0,0\text{ V/Å}$ , (b) $0,05\text{ V/Å}$ , (c) $0,1\text{ V/Å}$ , (d) $0,4\text{ V/Å}$ , (e) $0,6\text{ V/Å}$ e (f) $1,0\text{ V/Å}$ . As linhas tracejadas representam os respectivos níveis de Fermi. . . . .	63

5.4	Gap de banda em $\Gamma$ versus campo aplicado para os nanotubos semicondutores (8,0) e (25,0). . . . .	63
5.5	(a) $\Delta\rho$ total e variação da densidade local de estados (b) $\pi$ e (c) $\pi^*$ em um SWCNT (8,0) sob ação de um campo elétrico transversal de intensidade 0,01 V/Å. As densidades representadas nas superfícies estão em $e^{-}/\text{Å}^3$ . . . . .	64
5.6	Estrutura relaxada de SWCNT (5,5) para campos elétricos (a) nulo, (b) 0,05 V/Å e (c) 0,4 V/Å. Os comprimentos de ligação são dados em Å. . . . .	65
5.7	Densidade total de estados para SWCNT (5,5) sob ação de campos elétricos de (a) 0,01 V/Å, (b) 0,05 V/Å, (c) 0,2 V/Å e (d) 0,4 V/Å. As linhas pretas representam a densidade de estados do sistema para campo externo nulo. Todos os respectivos níveis de Fermi foram deslocados para o zero da escala. . . . .	67
5.8	(a) $\Delta\rho$ total e (b) população de Muliken sobre alguns átomos de um SWCNT (5,5) sob ação de campo elétrico transversal de 0,1 V/Å. As densidades representadas nas superfícies são dadas em $e^{-}/\text{Å}^3$ . . . . .	67
5.9	(a) Estrutura atômica relaxada para COOH-SWCNT (8,0) e alguns comprimentos de ligação, (b) estrutura de bandas e (c) LDOS do nível de defeito. . . . .	68
5.10	Definição dos campos positivos e negativos e representação das estruturas finais para COOH-SWCNT (8,0) sob ação de campos elétricos transversais. A direção e o sentido dos campos aplicados, bem como as intensidades em V/Å são indicadas nas figuras menores. Todos os comprimentos de ligação estão em Å. . . . .	70
5.11	Bandas de energia para COOH-SWCNT (8,0) sob a ação de campos elétricos transversais. Os respectivos níveis de Fermi são indicados pelas linhas tracejadas. . . . .	71
5.12	Diferença entre os autovalores de energia de $\pi$ e $\pi^*$ de um COOH-SWCNT (8,0) sob ação de campos elétricos transversais. . . . .	72
5.13	$\Delta\rho$ de COOH-SWCNT (8,0) sob ação de campos elétricos transversais de intensidades (a) 0,05 V/Å e (b) -0,05 V/Å. As densidades representadas nas superfícies estão em $e^{-}/\text{Å}^3$ . . . . .	73

5.14 Densidades de estados para COOH-SWCNT (8,0) sob ação de campos elétricos de intensidades nula, 0,4 V/Å e -0,4 V/Å. Os respectivos níveis de Fermi foram transladados para o zero da escala. . . . .	74
5.15 (a) Estrutura atômica relaxada para COOH-SWCNT (5,5) e alguns comprimentos de ligação (em Å), estrutura de bandas de (b) nanotubo (5,5) puro e (c) nanotubo (5,5) adsorvendo COOH e (c) LDOS do nível semi-preenchido. . . . .	75
5.16 Estrutura final para SWCNT (5,5) adsorvendo COOH sob a ação de campos elétricos transversais. Todos os comprimentos de ligação estão em Å e intensidade dos campos aplicados, em V/Å. . . . .	76
5.17 Bandas de energia para SWCNT (5,5) adsorvendo COOH sob a ação de campos elétricos transversais. Os respectivos níveis de Fermi são indicados pelas linhas tracejadas. . . . .	77
5.18 Densidade de estados para SWCNT (5,5) adsorvendo COOH em função do campo elétrico aplicado. Os respectivos níveis de Fermi foram deslocados para o zero da escala de energia. . . . .	79
5.19 $\Delta\rho$ de SWCNT (5,5) adsorvendo COOH sob ação de campos elétricos de intensidades (a) +0,05 V/Å e (b) -0,05 V/Å. As superfícies são dadas em unidades de $e^-/\text{Å}^3$ . . . . .	80
5.20 Estrutura final para Si-SWCNT (8,0) sob a ação de campos elétricos transversais. Todos os comprimentos de ligação estão em unidades de Å e intensidade dos campos, em V/Å. . . . .	81
5.21 Bandas de energia para Si-SWCNT sob a ação de campos elétricos transversais. O nível de Fermi é indicado pela linha tracejada. . . . .	82
5.22 Energia no ponto $\Gamma$ do nível de defeito e da sub-banda $\pi^*$ de um Si-SWCNT sob a ação de campos elétricos. . . . .	83
5.23 (a) Estrutura atômica relaxada para COOH/Si-SWCNT e alguns comprimentos de ligação, (b) estrutura de bandas e (c) LDOS do nível semi-preenchido. . . . .	85
5.24 Estruturas finais relaxadas para COOH/Si-SWCNT sob ação de campos elétricos transversais. A direção e a intensidade dos campos são indicados. . . . .	86

- 
- 5.25 Bandas de energia para COOH/Si-SWCNT sob ação de campos elétricos transversais. A direção e a intensidade dos campos são indicados. As respectivas energias de Fermi são representadas pelas linhas tracejadas. 88
- 5.26 Densidades de estado para COOH/Si-SWCNT sob ação de campos elétricos de intensidades nula, 0,4 V/Å e -0,4 V/Å. Os respectivos níveis de Fermi foram transladados para o zero da escala. . . . . 89

## Lista de Tabelas

2.1	Propriedades estruturais de nanotubos de carbono $(n, m)$ [12]. . . . .	30
4.1	Comprimento da ligação $C_{\beta}$ - $C_{\gamma}$ <i>versus</i> $Y$ . . . . .	56
5.1	Momentos de dipolo elétrico (em a. u.) de SWCNT puros (8,0) e (5,5). .	66
5.2	$\Delta q$ sobre COOH em função do campos elétricos transversais. O valor de referência é a carga total do COOH em campo nulo. . . . .	73
5.3	$\Delta q$ sobre o COOH para SWCNT (5,5) adsorvendo COOH sob ação de campos elétricos transversais e momentos de dipolo do sistema. A variação de carga é calculada em relação à carga do COOH para campo nulo. . . . .	79
5.4	$\Delta q$ sobre o átomo de Si para Si-SWCNT sob ação de campos elétricos transversais e momentos de dipolo do sistema. . . . .	83
5.5	$\Delta q$ sobre COOH e momentos de dipolo elétrico do sistema <i>versus</i> campo aplicado. . . . .	87

# Capítulo 1

## ASPECTOS HISTÓRICOS E PANORAMA DE PESQUISA EM NANOTUBOS DE CARBONO

Neste Capítulo apresentaremos uma rápida revisão do desenvolvimento histórico da pesquisa em nanotubos de carbono, citando em seguida algumas aplicações desses sistemas já desenvolvidas em laboratório para, finalmente, discutir a importância da simulação computacional neste campo.

### 1.1 Breve história da pesquisa em nanotubos de carbono

Os primeiros resultados publicados nos meios científicos referentes à observação de nanotubos de carbono são devidos ao pesquisador japonês Sumio Iijima e sua equipe da NEC Corporation [1]. Utilizando técnicas de microscopia eletrônica, Iijima observou em amostras obtidas em experimentos de descarga de arco com eletrodos de grafite estruturas tubulares concêntricas formadas de carbono. Essas estruturas possuíam diâmetro da ordem de algumas dezenas de nanômetros e foram posteriormente batizadas de *nanotubos de carbono de paredes múltiplas* (MWCNT, da expressão em inglês *multi-walled carbon nanotube*).

Esta descoberta foi recebida com grande entusiasmo pela comunidade científica, uma vez que a observação dos nanotubos se dava pouco tempo depois da descoberta dos *fullerenos* por H. W. Kroto e equipe [2] quando estudavam a composição de gases interestelares, o que lhes rendeu o Prêmio Nobel de Química de 1998.

Em menos de uma década a ciência havia demonstrado a existência de duas novas formas alotrópicas do carbono, que se unem à família do diamante, grafite, fibras e formas amorfas. O interesse por esses novos compostos, e especialmente

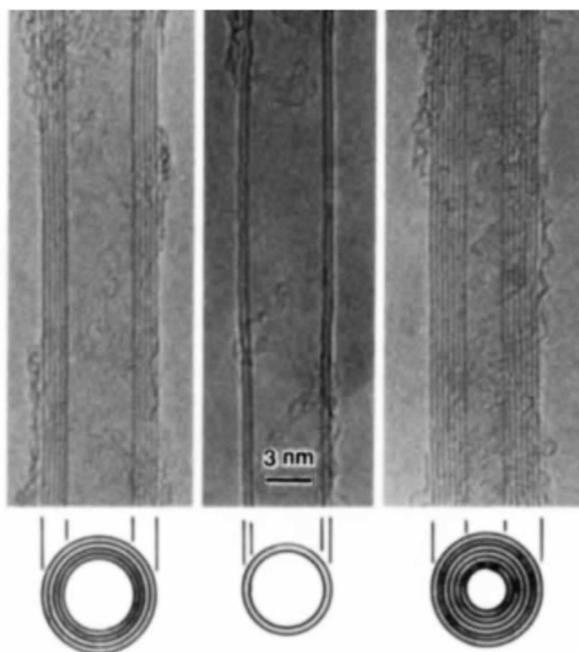


Figura 1.1: Nanotubos de carbono de paredes múltiplas observados por Iijima [1].

pelos nanotubos, cresceu rapidamente, especialmente quando em 1993 S. Iijima e colaboradores descobriram, simultaneamente com D. S. Bethune e equipe, os *nanotubos de carbono de parede única*, ou SWCNT, assim denominados por serem formados por uma única estrutura tubular de carbono [3, 4]. De fato, a primazia da descoberta deve ser dividida entre os dois grupos, cujos resultados foram publicados em um mesmo número da revista *Nature*.

As notáveis características físico-químicas dos nanotubos de carbono logo foram reveladas e pouco tempo depois um grande número de grupos de pesquisa em várias partes do mundo começou a desenvolver estudos experimentais, teóricos e de simulação computacional com o intuito de conhecer melhor suas propriedades e propor aplicações para estes compostos.

Processos de produção de nanotubos em larga escala foram desenvolvidos logo após sua descoberta e já estavam disponíveis em 1992 [5]. O efeito de capilaridade foi estudado, demonstrando-se que é possível preencher o interior de nanotubos com substâncias como chumbo [6], enxofre, selênio e césio [7], e os efeitos de alterações estruturais, como deformações estruturais [8] e dopagem [9] começaram a

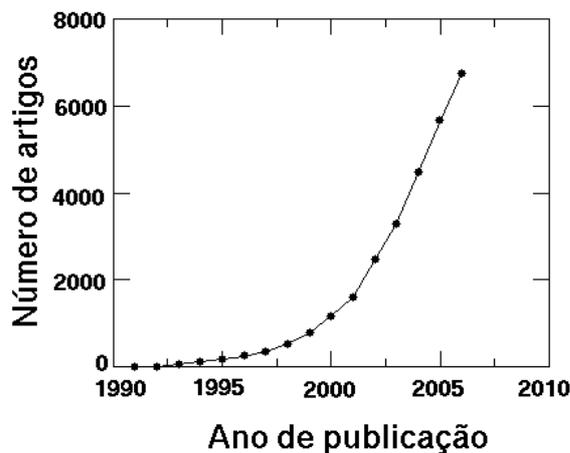


Figura 1.2: Número total de artigos publicados em periódicos científicos por ano de publicação contendo as expressões *nanotube* ou *nanotubes* no título, resumo ou palavras-chave, segundo o indexador *Web of Science* [16].

ser investigados.

No campo da simulação computacional, as primeiras pesquisas envolvendo nanotubos de carbono apareceram pouco tempo após a sua descoberta. Utilizando métodos *tight-binding*, a estrutura eletrônica começou a ser estudada em 1992 [10–13], permitindo um melhor entendimento das propriedades físico-químicas destes novos materiais, enquanto em 1994 aparecem os primeiros trabalhos de simulação computacional utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [14].

O número de artigos publicados em periódicos internacionais atualmente ultrapassou a barreira dos 7000/ano (ver Figura 1.2). Pesquisas com nanotubos de carbono envolvem muitos dos melhores laboratórios de pesquisa e os resultados obtidos estão entre os mais importantes do mundo científico, atingindo o primeiro lugar no recente estudo intitulado *Top five on Physics*, publicado pela revista *Nature* [15]. Os investimentos mundiais em pesquisa em nanotecnologia se encontram na casa dos US\$ 2 bilhões por ano, e estima-se que o mercado para estes produtos deva chegar à cifra de US\$ 1 trilhão nos próximos anos, onde os nanotubos ocupam um lugar de destaque neste montante de investimentos.

## 1.2 Algumas aplicações dos nanotubos de carbono

Nanotubos de carbono podem ser semicondutores ou metálicos, dependendo basicamente da simetria do seu arranjo atômico e de seu diâmetro. Propriedades eletrônicas como o *gap* de banda de tubos semicondutores dependem de maneira bem definida dessas mesmas condições, fato que abre a possibilidade de se desenvolver “sob medida” dispositivos e compostos com as propriedades desejadas.

Os átomos de carbono que compõem os nanotubos hibridizam seus orbitais em um esquema tipo- $sp^2$  – ainda que não seja um  $sp^2$  “puro” devido às distorções provocadas pela curvatura do tubo –, formando ligações tri-coordenadas com seus vizinhos. Dessa forma, ligações tipo- $\sigma$  e tipo- $\pi$  são formadas, o que tem como consequência uma extrema rigidez na direção axial, devido às ligações  $\sigma$ , e grande flexibilidade nas direções perpendiculares ao eixo. O resultado é um composto extremamente duro na direção axial e muito flexível na direção radial.

Estas e outras características permitem que se projete um grande número de possíveis aplicações. Em um estudo de 1999, R. H. Baughman e colaboradores [17] mostraram que é possível utilizar nanotubos de carbono como atuadores eletroquímicos, devido à propriedade que os tubos têm de se contraírem e se expandirem à medida que cargas elétricas são adicionadas ou retiradas. Resultados semelhantes foram obtidos recentemente com nanotubos alimentados com hidrogênio [18], projetando para o futuro o uso destes dispositivos como músculos artificiais, a serem usados na reconstituição de tecidos do corpo, ou ainda na área de robótica.

A capacidade de manter a estabilidade estrutural a altas temperaturas e a grande área superficial, associados ao fato de poderem ser dispostos sobre superfícies formando membranas, permite a aplicação dos nanotubos de carbono como eficientes filtros para substâncias tóxicas e até mesmo agentes biológicos. Em estudo de 2004, Srivastava e equipe [19] construíram um filtro à base de nanotubos de carbono capaz de eliminar hidrocarbonetos pesados do petróleo e contaminantes bacteriais da água, como *Escherichia coli*. Em artigo de maio de 2006, J. K. Holt e colaboradores [20] mostraram os resultados obtidos com filtros construídos com membranas compostas por nanotubos de carbono alinhados verticalmente. Os pesquisadores estudaram o fluxo de água e gases e obtiveram um dispositivo com permeabilidade superior aos dispositivos comerciais existentes, o que aumenta a eficiência da filtragem em decorrência

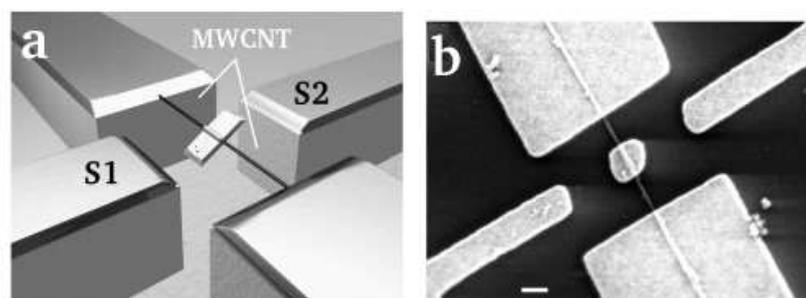


Figura 1.3: Nanoatuador desenvolvido na Universidade de Berkeley por Fennimore e equipe [21]. Em (a), o esquema do dispositivo e em (b), uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM).

do processo mais rápido.

Outras aplicações importantes para os nanotubos de carbono estão na engenharia de nanoescala. Adaptando uma placa de ouro a um MWCNT, pesquisadores da Universidade de Berkeley, EUA [21], conseguiram construir um “nanoatuador” elétrico onde o nanotubo faz o papel de “eixo”. Aplicando-se uma diferença de potencial constante entre os terminais S1 e S2 (ver Figura 1.3), o eixo formado pelo nanotubo apresenta uma deflexão e quando esta diferença de potencial é alternada, o rotor oscila, o que faz deste dispositivo útil para aplicações em equipamentos de comunicação e informática, por exemplo. Recentemente, Peng e equipe [22] desenvolveram dispositivo semelhante capaz de oscilar em uma faixa de frequência da ordem de 1,3 GHz, operando à temperatura ambiente e em ar atmosférico.

O estudo da resposta de nanotubos de carbono à ação de campos elétricos transversais assumiu uma grande importância desde que foi sugerido que SWCNT's poderiam ser utilizados para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, particularmente transístores de efeito de campo (FET) [23–27], e entender o comportamento desses sistemas sob estas circunstâncias é fundamental para determinar suas condições de operação. Em trabalhos anteriores, S. J. Clark e colaboradores [30] mostraram que nanotubos de carbono semicondutores têm sua estrutura eletrônica fortemente modificada pela ação de campos elétricos, ocorrendo fechamento do *gap* para campos acima de uma intensidade-limite. Em estudos com nanotubos de BN, os resultados mostram que estes sistemas são ainda mais sensíveis à ação de campos elétricos transversais, ocorrendo o fechamento do *gap* mesmo para campos de pequena intensidade. Resultados semelhantes envolvendo nanotubos de BN foram obtidos por

outros grupos [28, 29]. Outros trabalhos apresentam diversos resultados sobre a influência de campos elétricos transversais sobre a estrutura de bandas de nanotubos de carbono infinitos utilizando principalmente métodos *tight-binding* e DFT, todos apresentando a conclusão geral de que o *gap* de banda de nanotubos semicondutores tende a diminuir, podendo ocorrer uma transição semicondutor-metal para campos transversais cuja intensidade depende do diâmetro dos nanotubos [30–37]. Trabalhos recentes apresentam estudos sobre a influência de campos elétricos transversais e paralelos sobre a estrutura eletrônica de nanotubos de carbono finitos [38, 39].

A realização experimental de nanotubos de carbono sob campos elétricos transversais tem sido feita desde o final da década de 1990, quando C. Dekker e colaboradores [23] e P. Avouris e colaboradores [24] reportaram resultados obtidos com SWCNT sob campos elétricos transversais, mostrando que, em ambos os casos, os nanotubos apresentam uma curva  $I-V$  típica de FET (Figuras 1.4 (a) e (b)). De fato, estes dois trabalhos de 1998 são extremamente relevantes no estudo e desenvolvimento desta classe de dispositivos, dado o seu número de citações (aproximadamente 1900 para Dekker e colaboradores e 900 para Avouris e colaboradores, segundo o indexador *Web of Science*, em consulta realizada em janeiro de 2008) e têm sido reproduzidos e complementados por um grande número de grupos. Nas Refs. [40–48] apresentamos alguns trabalhos mais recentes, onde diversos grupos têm conseguido desenvolver dispositivos eletrônicos em escala nanométrica, como transístores, diodos, rádio-receptores e memórias.

O recobrimento de nanotubos por substâncias selecionadas pode ser explorado, e dentre as possibilidades está o uso de nanotubos de carbono como um centro armazenador. Um grande esforço tem sido feito na tentativa de confeccionar um material à base de nanotubos capaz de absorver grandes quantidades de substâncias, de materiais orgânicos a substâncias tóxicas, dentre outras inumeráveis possibilidades. Em trabalhos anteriores, foi mostrado que nanotubos de carbono contendo nanopartículas metálicas podem armazenar hidrogênio em forma gasosa, à temperatura ambiente e de modo reversível, o que compõe a base para o desenvolvimento de dispositivo de armazenamento de combustível [49, 50].

Os nanotubos de carbono também encontram aplicações na medicina e na farmácia. A busca por compostos que permitam que as substâncias ativas dos me-

dicamentos sejam conduzidas até o ponto preciso de ação apontam os nanotubos como fortes candidatos para o papel. Em um estudo bastante promissor, H. Dai e equipe do Departamento de Química da Universidade de Stanford, EUA, mostraram que nanotubos de carbono cobertos com um grupo funcional do folato são absorvidos apenas por células cancerosas, devido ao fato destas conterem receptores para o agente ligado ao nanotubo que as células saudáveis não têm. Ao irradiar a área com *laser* da faixa do infra-vermelho, elétrons dos nanotubos são excitados, o que provoca o aquecimento dessas estruturas e consequente destruição da célula, sem, contudo, afetar as células vizinhas [51]. Em outro estudo da mesma época, H. Dai e colaboradores mostraram que nanotubos cobertos com DNA também sofrem endocitose sem danificar as células [52]. Ao aplicar sobre a região pulsos de *laser* da faixa do infra-vermelho, o DNA é liberado da superfície do tubo, completando o mecanismo que pode basear outros processos de entrega de drogas diretamente no interior das células, o que pode ser aplicado no combate a infecções e outras doenças.

A interação química de biomoléculas com nanotubos de carbono leva a alterações em suas propriedades eletrônicas, o que abre caminho para a construção de dispositivos capazes de realizar a função de detecção destas substâncias ou ainda podem ser aplicados na melhoria de suas condições de biocompatibilidade e solubilidade. Nanotubos de carbono funcionalizados com certos grupos químicos, como  $-\text{COOH}$ , são frequentemente utilizados em experimentos envolvendo aminoácidos e DNA, por exemplo [53–58], uma vez que o ácido carboxílico é capaz de potencializar a interação entre SWCNT e biomolécula, permitindo a formação de compostos covalentes estáveis.

A técnica de detecção de biomoléculas utilizando FET construídos a partir de nanotubos de carbono tem causado grande impacto no desenvolvimento de dispositivos em nanoescala para estes fins. Em trabalhos publicados nos últimos cinco anos aparecem resultados de dispositivos deste tipo utilizados como sensores seletivos de diversos tipos de enzimas e outras proteínas, com destaque para os trabalhos dos grupos de C. Dekker [59], H. J. Dai [60], G. Gruner [61] e N. J. Tao [62] (Figura 1.4 (c)).

O número de aplicações possíveis para os nanotubos de carbono é muito grande e naturalmente a lista não se esgota com os exemplos apresentados até aqui. Todos se referem a realizações experimentais feitas em laboratório, e a conversão em produtos de mercado depende ainda da superação de barreiras maiores ou menores.

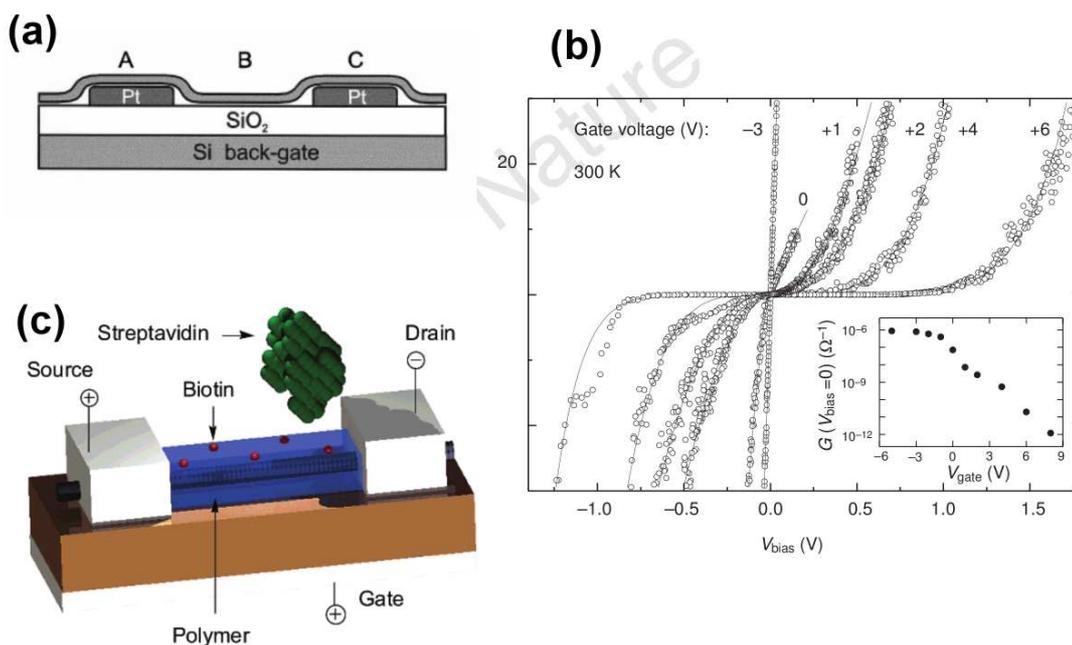


Figura 1.4: (a) Vista esquemática de um SWCNT-FET, onde um nanotubo (indicado pela letra B) é conectado a dois eletrodos de Pt (A e C) sobre um substrato de Si coberto com uma camada de SiO<sub>2</sub> de 300 nm de espessura. (b) Curva I-V para o FET mostrado em (a), para vários valores de tensão de *gate* [23]. (c) Vista esquemática de um SWCNT-FET coberto por um polímero e funcionalizado por uma biotina, utilizado para biodetecção (nesta figura, uma streptavidina) [61].

Entretanto, avanços têm sido feitos em todos os campos de pesquisa, e o aumento exponencial no número de publicações relacionadas, associado ao grande aumento do número de grupos de pesquisa e pesquisadores na área são, por si, só argumentos suficientes para destacar a importância e fertilidade deste campo de pesquisa.

### 1.3 O papel da simulação computacional

A Física é uma ciência experimental em sua natureza, o que deve ser compreendido no sentido de que toda produção nesta área deve, em última instância, ser passível de realização material. Contudo, a Ciência não pode ser reduzida a uma mera rotina laboratorial livre de qualquer racionalização ou teorização, do contrário, ela estaria reduzida a um jogo de tentativa-e-erro na busca de algum resultado apreciável.

A construção de modelos teóricos compõe a primeira atividade na rotina de descrição dos fenômenos da natureza, a partir dos quais os eventos observados pos-

sam ser quantificados e explicados ou entendidos. Um bom modelo físico deve compreender a maior gama possível de fenômenos e, o que é imprescindível, deve apresentar de modo claro seu limites de validade.

Neste contexto, as atividades de simulação computacional desempenham um papel fundamental para o desenvolvimento da pesquisa, cujas técnicas incluem diferentes modelos físicos com diferentes aplicabilidades que precisam ser conhecidas e testadas para o correto tratamento dos materiais. Isso permite que se faça uma análise dos fenômenos antes da sua realização experimental, onde a simulação atua como um elemento orientador da pesquisa, inclusive antecipando resultados – como é muitas vezes o caso da pesquisa de novos materiais –, em substituição à prática experimental quando esta não é realizável, como é o caso do estudo de fenômenos climáticos ou astronômicos, ou ainda em eventos perigosos e caros, como a pesquisa nuclear. Além disso, possui um caráter intrinsecamente interdisciplinar, com aplicações que ultrapassam a Física e encontrando usos nas Engenharias, Ciências Ambientais, Biologia, Economia, Química e outras áreas do conhecimento.

A simulação computacional apresenta um campo excepcionalmente grande na pesquisa de nanotubos de carbono. A principal razão para o grande uso de técnicas computacionais na pesquisa com nanotubos e materiais nanoestruturados está principalmente no fato de serem compostos de baixa dimensionalidade, onde os efeitos quânticos são predominantes. Com o crescente aumento da capacidade de processamento dos computadores devido ao acelerado ritmo de desenvolvimento de dispositivos de *hardware* a simulação computacional adquire uma importância ainda maior, constituindo uma ferramenta imprescindível no atual contexto científico, de relevância e confiabilidade inquestionáveis.

Este conjunto de fatores coloca as técnicas de simulação computacional dentre as mais importantes ferramentas de investigação científica da Física da Matéria Condensada, auxiliando de modo decisivo o entendimento dos fenômenos físicos envolvidos e permitindo o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos.

#### **1.4 Sequência da Tese**

No presente trabalho, exploraremos as possibilidades da simulação de primeiros princípios para investigar as propriedades estruturais e eletrônicas de nano-

tubos de carbono adsorvendo átomos e moléculas sob ação de campos elétricos transversais uniformes, apresentando, a cada Seção, as justificativas científicas e as conclusões pertinentes de cada sistema estudado. No Capítulo 2 apresentamos uma breve revisão dos aspectos teóricos envolvendo a estrutura e as propriedades eletrônicas gerais dos nanotubos de carbono, para, no Capítulo 3, fazer a descrição dos métodos utilizados na presente Tese.

No Capítulo 4, apresentamos os resultados e a discussão dos efeitos da adsorção de silício sobre nanotubos de carbono apresentando vacâncias, análise que será retomada no Capítulo 5, no qual apresentaremos o estudo da ação de campos elétricos uniformes transversais sobre nanotubos de carbono semicondutores e metálicos.

Em anexo, apresentamos outro trabalho realizado durante o período de doutoramento, porém não relacionado diretamente ao tema desta Tese, no qual analisamos a adsorção de gás dióxido de enxofre sobre fulerenos coberto com metais de transição.

# Capítulo 2

## A FÍSICA DOS NANOTUBOS DE CARBONO

No presente Capítulo apresentamos uma revisão das propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos de carbono, introduzindo as principais nomenclaturas utilizadas ao longo desta Tese.

### 2.1 Propriedades estruturais de nanotubos de carbono

Em seu estado fundamental, o carbono neutro apresenta uma configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^2$ , que, na presença de outro ligante, se modifica para  $1s^2 2s^1 2p^3$  mediante promoção de um elétron  $2s$  para um orbital  $2p$ . Os quatro orbitais atômicos semi-preenchidos resultantes se hibridizam para formar orbitais  $sp$  (hibridização de  $2s$  e um orbital  $2p$ ),  $sp^2$  ( $2s$  e dois  $2p$ ) ou  $sp^3$  ( $2s$  e três  $2p$ ), de modo que as diferentes hibridizações levam a conformações estruturais distintas quando o carbono forma ligações químicas, conforme apresentamos na Figura 2.1.

Quando o carbono hibridiza seus orbitais na configuração  $sp^3$ , a estrutura resultante é um tetraedro com carbonos formando ligações tipo  $\sigma$ , como é o caso do diamante. O grafite, entretanto, é formado por carbonos em hibridização  $sp^2$ , no qual cada átomo liga-se a três vizinhos coplanares, com ligações tipo  $\sigma$  que formam ângulos de  $120^\circ$  entre si. O orbital  $p_z$  remanescente é perpendicular ao plano formado pelos orbitais  $sp^2$  e forma ligações  $\pi$  com os planos adjacentes.

Carbonos em hibridização  $sp^2$  são o ponto de partida para a descrição dos nanotubos de carbono de parede única, cuja estrutura pode ser definida de acordo com Saito *et al.* [12] como

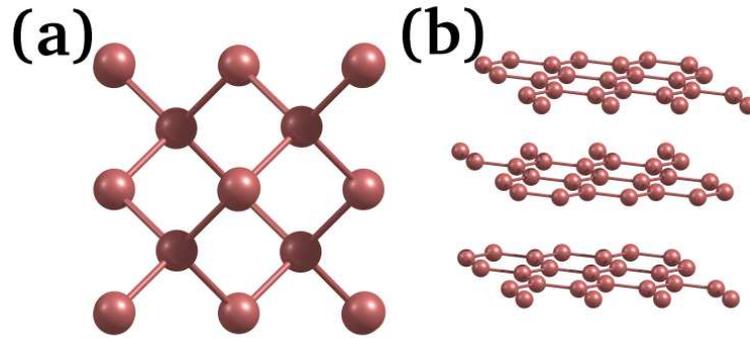


Figura 2.1: Representação das estruturas (a) diamante e (b) grafite.

**Uma folha de grafeno enrolada em uma forma cilíndrica de modo a formar uma estrutura unidimensional com simetria axial, podendo exibir uma conformação espiral chamada de *quiralidade* ou *helicidade*.**

Para descrever a estrutura atômica dos nanotubos definimos um vetor  $\vec{C}_h$ , denominado *vetor quiral*, tal que une dois pontos cristalograficamente equivalentes ao longo da circunferência do tubo. Este vetor é representado na base dos vetores de rede do grafeno (ver Figura 2.2),

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

onde  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são os vetores de rede no plano do grafite e  $(n, m)$ , com  $0 \leq m \leq n$ , são um par de números inteiros, que efetivamente os denomina e os diferencia dos demais. De acordo com a construção do vetor quiral os nanotubos recebem denominações especiais: nanotubos  $(n, n)$  são denominados nanotubos *armchair*, enquanto nanotubos  $(n, 0)$  são denominados *zigzag*. Nanotubos  $(n, m)$ , com  $n \neq m$  e  $m \neq 0$ , são denominados genericamente *quirais*, em oposição aos nanotubos *armchair* e *zigzag*, que são *quirais*.

Os índices  $(n, m)$  determinam as propriedades estruturais dos nanotubos de carbono. A circunferência do tubo é dada por

$$L = |\vec{C}_h| = a\sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m}, \quad (2.2)$$

onde  $a$  é definido por  $a^2 = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1$  e é igual a 2,49 Å para nanotubos de carbono. O

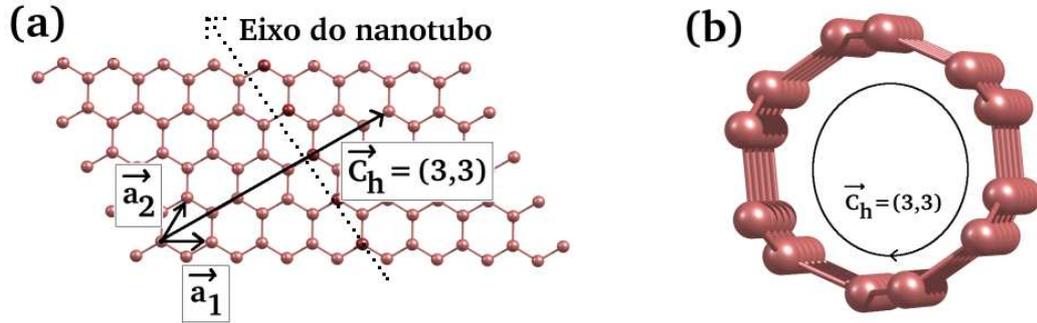


Figura 2.2: (a) Representação do vetor quiral no plano grafitico. (b) Nanotubo (3,3).

diâmetro é uma consequência da definição da circunferência, dado por

$$d_t = \frac{L}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m}}{\pi}. \quad (2.3)$$

É importante ressaltar que estas equações não são adequadas para se determinar as propriedades de nanotubos de raio pequeno, onde a pronunciada curvatura da superfície leva a alterações estruturais no sistema.

A simetria axial dos nanotubos implica na existência de uma célula unitária que se repete periodicamente ao longo do seu eixo. É possível definir um *vetor translacional*  $\vec{T}$  que une dois pontos cristalograficamente equivalentes na direção axial do nanotubo a partir dos vetores de rede do grafeno, tal que

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2, \quad (2.4)$$

onde  $(t_1, t_2)$  são números inteiros tais que a direção desse vetor é a direção do eixo do tubo (e, portanto, perpendicular ao vetor quiral). Usando a condição  $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ , temos

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R}, \quad t_2 = -\frac{2n + m}{d_R}, \quad (2.5)$$

onde  $d_R$  é o máximo divisor comum entre  $2m + n$  e  $2n + m$ .

O vetor translacional é particularmente útil porque permite determinar a partir do vetor quiral  $(n, m)$  o comprimento da célula unitária,

$$\ell = |\vec{T}| = \frac{\sqrt{3}L}{d_R} = \frac{a\sqrt{3(n^2 + m^2 + n \cdot m)}}{d_R}, \quad (2.6)$$

Tabela 2.1: Propriedades estruturais de nanotubos de carbono  $(n, m)$  [12].

Símbolo	Nome	Fórmula
$a$	comprimento do vetor unitário do grafeno	$a = \sqrt{3}a_{CC} = 2,49\text{Å}$
$\vec{a}_1, \vec{a}_2$	vetores unitários do grafeno	$\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right) a, \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right) a$
$\vec{C}_h$	vetor quiral	$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$
$L$	circunferência do nanotubo	$L =  \vec{C}_h  = a\sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m}$
$d_T$	diâmetro do nanotubo	$d_t = \frac{L}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2+m^2+n \cdot m}}{\pi}$
$d$	máximo divisor comum entre $n$ e $m$	$mdc(n, m)$
$d_R$	máximo divisor comum entre $2m + n$ e $2n + m$	$mdc(2m + n, 2n + m)$
$\vec{T}$	vetor translacional	$\vec{T} = \left(\frac{2m+n}{d_R}\right) \vec{a}_1 - \left(\frac{2n+m}{d_R}\right) \vec{a}_2$
$\ell$	comprimento da célula unitária	$\ell =  \vec{T}  = \frac{\sqrt{3}L}{d_R} = \frac{a\sqrt{3(n^2+m^2+n \cdot m)}}{d_R}$
$n$	número de átomos na célula unitária	$n = 2 \frac{ \vec{C}_h \times \vec{T} }{ \vec{a}_1 \times \vec{a}_2 } = \frac{4L^2}{a^2 d_R} = \frac{2(n^2+m^2+n \cdot m)}{d_R}$

e o correspondente número de átomos da célula,

$$n = 2 \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{4L^2}{a^2 d_R} = \frac{2(n^2 + m^2 + n \cdot m)}{d_R}. \quad (2.7)$$

Na Tabela 2.1 resumimos as relações entre os índices  $(n, m)$  e as correspondentes grandezas estruturais dos nanotubos de carbono.

Devido ao fato de representarem estruturas de alta simetria, as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono serão dependentes dos índices  $(n, m)$ . Discutiremos na Seção a seguir a relação entre essas propriedades e a quiralidade dos nanotubos de carbono.

## 2.2 Propriedades eletrônicas de nanotubos de carbono

Nanotubos não são estruturas planares e a hibridização dos átomos de carbono, apesar de ser da mesma natureza do grafite, não é um  $sp^2$  “puro”, uma vez que as direções dos orbitais sofrem distorções devido aos efeitos de curvatura da superfície. Como resultado, temos um padrão de hibridização tipo  $sp^{2+\zeta}$  ( $0 < \zeta < 1$ ), levando a novas propriedades mecânicas e eletrônicas, que serão discutidas a seguir. Considerando-se que a relação típica entre comprimento e diâmetro é da ordem de  $10^5$ , os nanotubos podem ser tratados do ponto de vista eletrônico como finitos na

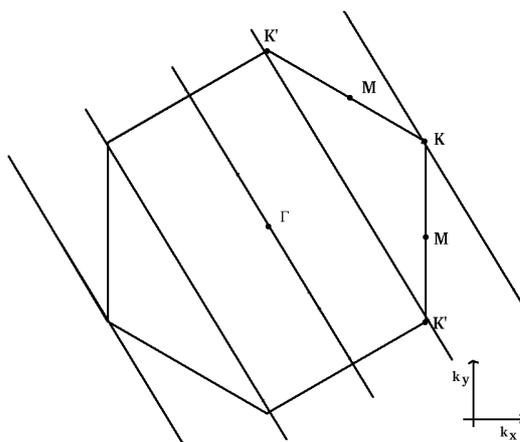


Figura 2.3: Estados permitidos de um nanotubo de carbono superpostos à Primeira Zona de Brillouin do grafeno [65].

direção circunferencial e infinitos na direção axial. Isso leva a condições de contorno na circunferência que resultam na quantização dos estados eletrônicos nesta direção, ao passo que ao longo dos eixos os estados são contínuos. Na Figura 2.3 mostramos os valores permitidos de  $k$  de um nanotubo de carbono (linhas oblíquas) sobrepostos à Primeira Zona de Brillouin (PZB) do grafeno.

Considerando o espaço recíproco em sua totalidade, o ponto especial  $K$  construído a partir da PZB do grafeno pode ser um ponto  $k$  permitido para o nanotubo particular. Este resultado tem implicações importantes nas propriedades eletrônicas do sistema, visto que o ponto  $K$  representa um ponto de alta simetria onde as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  do grafeno se cruzam. Se este for um ponto permitido também para o nanotubo, o esperado é que este apresente também um cruzamento de bandas, indicando um caráter metálico, ao passo que quando as linhas do nanotubo não contém o ponto  $K$  o nanotubo deve ser semicondutor. A condição para que uma linha do nanotubo cruze o ponto  $K$  no espaço recíproco é que a razão entre a distância entre o centro da PZB do nanotubo, por um lado, e o módulo de  $\vec{k}_1$  por outro, seja um inteiro. Como o vetor  $\vec{k}_1$  depende dos índices  $(n, m)$ , é possível mostrar que esta condição é atingida se  $n - m$  for múltiplo de 3 [12]. A partir deste argumento pode-se notar que todos os nanotubos *armchair*, bem como um terço dos nanotubos *zigzag* e quirais, apresentam bandas que se cruzam no nível de Fermi.

A curvatura da superfície dos nanotubos de carbono, entretanto, acrescenta

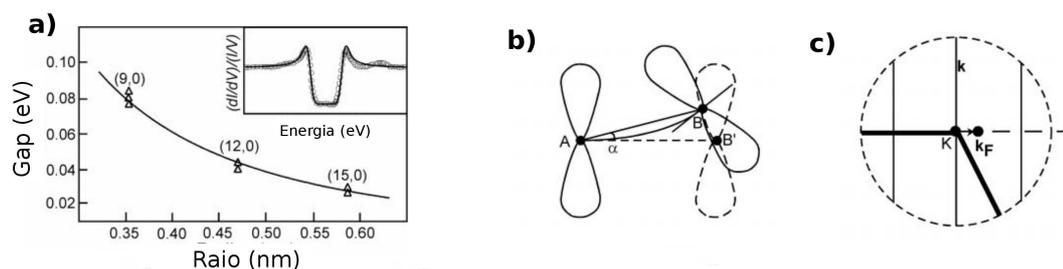


Figura 2.4: (a) *Gap* de energia *versus* raio do nanotubo. (b) Distorção dos orbitais devido à curvatura da superfície. (c) Mudança na primeira zona de Brillouin de um nanotubo de carbono *zigzag* devido à curvatura da superfície [68].

efeitos que influenciam sua estrutura eletrônica, vindo a ser um fator determinante de suas propriedades. Em nanotubos de carbono semicondutores, o *gap* de banda é proporcional ao inverso do diâmetro do tubo, de modo que em nanotubos de menor raio o *gap* é maior devido à pronunciada curvatura da superfície. Além disso, provoca distorções nas ligações C–C, levando ao aparecimento de um *gap* de banda da ordem de meV em nanotubos *zigzag* que obedecem a relação  $n - m \propto 3$ . Um efeito semelhante é observado em nanotubos *armchair* em *bundles* devido à interação com tubos vizinhos [66–68]. Na Figura 2.4 (a) são mostradas medições de *gap* de banda para nanotubos de carbono *zigzag* (9,0), (12,0) e (15,0) obtidas em experimentos de STM por C. M. Lieber e colaboradores [68]. O aparecimento de um *gap* de banda pode ser atribuído à redução do *overlap* entre orbitais  $\pi$  vizinhos induzido pela curvatura da superfície (Figura 2.4 (b)), deslocando os estados na zona de Brillouin do sistema (Figura 2.4 (c)).

A Figura 2.5 mostra a estrutura de bandas de nanotubos *armchair* (5, 5), *zigzag* (8, 0) e *zigzag* (12, 0) obtidas em cálculos *ab initio* com parâmetros semelhantes ao utilizados ao longo desta Tese. No nanotubo (5, 5) observamos um cruzamento das bandas de valência e condução no nível de Fermi em  $k = \pm \frac{2\pi}{3a}$ , onde os estados são bi-degenerados, determinando um estado metálico. No nanotubo (8, 0), por outro lado, observamos um semicondutor *gap* de banda em  $\Gamma$  da ordem de 0,6 eV, enquanto no nanotubo (12, 0) observamos um *gap* de banda da ordem de 40 meV.

Em conclusão, nanotubos de carbono são estruturas unidimensionais de alta simetria que podem ser definidos como “uma folha de grafeno enrolada em uma forma

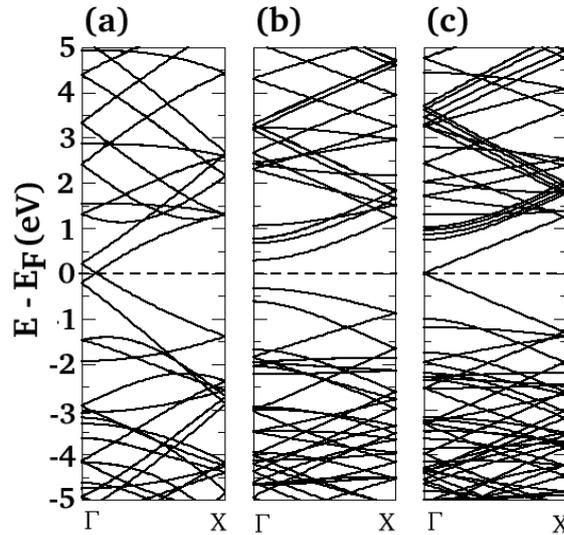


Figura 2.5: Estrutura de bandas de nanotubos (a) *armchair* (5, 5), (b) *zigzag* (8, 0) e (c) *zigzag* (12, 0). O nível de Fermi está deslocado para o zero, indicada pela linha tracejada.

cilíndrica de modo a formar uma estrutura unidimensional com simetria axial, podendo exibir uma conformação espiral chamada *quiralidade*". Seus orbitais se hibridizam conforme um padrão  $sp^{2+\zeta}$ , com  $0 < \zeta < 1$ , onde  $\zeta$  depende do grau de curvatura da superfície. Tomando como ponto de partida nanotubos de raio grande, sua estrutura eletrônica se aproxima do grafeno; entretanto, à medida que o seu raio diminui, a curvatura se torna mais acentuada, o que leva a mudanças significativas nas suas propriedades eletrônicas.

# Capítulo 3

## CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

Neste Capítulo faremos um breve estudo da Teoria do Funcional da Densidade, apresentando em seguida a sistemática utilizada nos cálculos da presente Tese.

### 3.1 Introdução aos métodos de primeiros princípios

A partir das primeiras décadas do século XX, o surgimento da Mecânica Quântica permitiu que fossem desenvolvidos modelos capazes de prever e explicar satisfatoriamente as propriedades físicas e químicas da matéria dos pontos de vista atômico e nuclear. Entretanto, dificuldades na aplicação prática dos conceitos desenvolvidos rapidamente apareceram, uma vez que a solução exata das equações se mostrou extremamente complicada ou mesmo impossível até para sistemas relativamente simples, como átomos isolados. Para contornar estes problemas, aproximações se fizeram necessárias, com variável alcance e aplicabilidade, conforme mostramos a seguir.

### 3.2 Teoria do funcional da densidade

#### 3.2.1 Formulação geral

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, *density functional theory*) é uma das abordagens desenvolvidas para a solução da equação de Schrödinger para sistemas com grande número de constituintes que tem na densidade eletrônica, em detrimento da função de onda, a variável fundamental. Tem como base o trabalho de P. Hohenberg e W. Kohn, publicado em 1964 [69] e se baseia em dois teoremas:

1. O potencial  $\nu(\vec{r})$  sentido pelos elétrons devido aos caroços atômicos é determinado de maneira unívoca (a menos de uma constante aditiva) pela densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ ;
2. Para qualquer densidade  $\tilde{\rho}(\vec{r}) \neq \rho_0(\vec{r})$  existe uma correspondente energia  $E_v[\tilde{\rho}(\vec{r})]$ , tal que  $E_v[\tilde{\rho}(\vec{r})] \geq E_0[\rho_0(\vec{r})]$ .  $\rho_0(\vec{r})$  e  $E_0[\rho_0(\vec{r})]$  são, respectivamente, a densidade eletrônica e a energia total do estado fundamental.

Considerando que o potencial nuclear  $\nu(\vec{r})$  pode ser considerado um potencial “externo” e que o estado fundamental não é degenerado, o primeiro teorema pode ser provado por *reductio ad absurdum*.

Dados dois potenciais externos  $\nu(\vec{r})$  e  $\tilde{\nu}(\vec{r})$  que determinam dois hamiltonianos  $H$  e  $\tilde{H}$ , descritos por hipótese pela mesma densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , então, para duas funções tentativas  $\Psi$  e  $\tilde{\Psi}$ ,

$$\begin{aligned} E_0 &< \langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle = \langle \tilde{\Psi} | \tilde{H} | \tilde{\Psi} \rangle + \langle \tilde{\Psi} | H - \tilde{H} | \tilde{\Psi} \rangle \\ &= \tilde{E}_0 + \int \rho(\vec{r}) [\nu(\vec{r}) - \tilde{\nu}(\vec{r})] d\vec{r} \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned} \tilde{E}_0 &< \langle \Psi | \tilde{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | \tilde{H} - H | \Psi \rangle \\ &= E_0 + \int \rho(\vec{r}) [\tilde{\nu}(\vec{r}) - \nu(\vec{r})] d\vec{r}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Da soma destas equações resulta o paradoxo  $E_0 + \tilde{E}_0 < \tilde{E}_0 + E_0$ . Portanto, não existem dois potenciais diferentes dados pela mesma densidade eletrônica do estado fundamental.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que se  $\tilde{\rho}(\vec{r})$  não for a densidade do estado fundamental,  $E_v[\tilde{\rho}] > E_0[\tilde{\rho}_0]$ . De acordo com o primeiro teorema, existe uma relação direta entre a densidade eletrônica do estado fundamental,  $\rho_0$ , e a correspondente função de onda  $\Psi_0$ . Entretanto, a relação inversa não é única, e uma infinidade de funções  $\tilde{\Psi}$ , quando integradas, podem resultar na função  $\rho_0$ . Tomando arbitrariamente uma dessas funções, é verdade que

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle. \quad (3.3)$$

Como o potencial externo  $\nu$  é um funcional da densidade, conforme o primeiro teorema, esta equação pode ser escrita como

$$\langle \tilde{\Psi} | T + U_{ee} | \tilde{\Psi} \rangle + \int \nu(\vec{r}) \tilde{\rho}_0(\vec{r}) d\vec{r} \geq \langle \Psi_0 | T + U_{ee} | \Psi_0 \rangle + \int \nu(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.4)$$

Consequentemente,

$$\langle \tilde{\Psi} | T + U_{ee} | \tilde{\Psi} \rangle \geq \langle \Psi_0 | T + U_{ee} | \Psi_0 \rangle. \quad (3.5)$$

Portanto, a função de onda  $\Psi_0$  do estado fundamental de um sistema de densidade eletrônica  $\rho_0$  é aquela que minimiza  $\langle T + U_{ee} \rangle$  [70, 71]. Aos operadores  $T$  e  $U_{ee}$  associamos um funcional  $G[\rho]$ , tal que

$$G[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho_0} \langle \Psi | T + U_{ee} | \Psi \rangle. \quad (3.6)$$

Assim, a energia total é obtida de

$$\begin{aligned} E_0 &= \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= \min_{\rho} \{ [\min_{\Psi \rightarrow \rho_0} \langle \Psi | T + U_{ee} | \Psi \rangle + \int \nu(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}] \} \\ &= \min_{\rho} \{ [\min_{\Psi \rightarrow \rho_0} \langle \Psi | T + U_{ee} | \Psi \rangle] + \int \nu(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \} \\ &= \min_{\rho} \{ G[\rho] + \int \nu(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \} \\ &= \min_{\rho} E[\rho], \end{aligned} \quad (3.7)$$

onde

$$E[\rho] = G[\rho] + \int \nu(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.8)$$

A minimização da energia ocorre em duas etapas, primeiro uma minimização interna em relação a  $\Psi$ , que resulta em  $\rho$ , e uma minimização em relação a  $\rho$ , que resulta na energia do estado fundamental. Assim, a densidade  $\rho_0$  que minimiza a energia é gerada pela função de onda do estado fundamental  $\Psi_0$ , que minimiza o funcional da Equação 3.6. Como resultado,  $\rho_0$  é de fato a densidade eletrônica do estado fundamental, conforme afirma o segundo teorema de Hohenberg-Kohn.

### 3.2.2 Equações de Kohn-Sham

Em um sistema formado por um gás de elétrons submetido ao potencial dos núcleos fixos, a energia pode ser escrita como um funcional da densidade na forma

$$E[\rho] = T[\rho] + U_{ext}[\rho] + U_{ee}, \quad (3.9)$$

onde  $T[\rho]$ ,  $U_{ext}[\rho]$  e  $U_{ee}$  são, respectivamente, as energias cinética, potencial da interação com os elétron-núcleo e potencial da interação elétron-elétron. Esta equação pode ser escrita, de modo equivalente, como

$$E[\rho] = \int \nu(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + G[\rho], \quad (3.10)$$

onde o funcional  $G[\rho]$  é definido na Equação 3.6. Na aproximação de Kohn-Sham, a energia cinética é separada em duas componentes, uma correspondente à energia cinética de um gás de elétrons não-interagentes,  $T_s$ , e outra componente que inclui as interações eletrônicas, implícitas no termo de troca e correlação  $E_{xc}[\rho]$ :

$$\begin{aligned} G[\rho] &= T[\rho] + U_{ee}[\rho] = T_s[\rho] + [U_{ee}[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho])] \\ &= T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho]. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Usando como vínculo a conservação do número de partículas, o estado fundamental será solução da equação variacional

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left( \int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right) \right\} = 0, \quad (3.12)$$

onde  $\mu$  é o multiplicador de Lagrange introduzido para garantir a conservação do número de partículas.

Para o caso de elétrons fracamente interagentes,  $G[\rho] = T_s[\rho]$ . Assim,

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left\{ \int \nu(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + T_s[\rho] - \mu \left( \int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right) \right\} = 0 \quad (3.13)$$

E, conseqüentemente,

$$\mu = \nu(\vec{r}) + \frac{\delta}{\delta\rho} T_s[\rho]. \quad (3.14)$$

A densidade  $\rho$  que minimiza a energia na Equação 3.12 é dada por

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_{\sigma} |\psi_i(\vec{r}, \sigma)|^2, \quad (3.15)$$

onde  $\psi$  são soluções da equação [70]

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \nu(\vec{r})\right]\psi_i = \epsilon_i\psi_i. \quad (3.16)$$

Para o caso de elétrons interagentes, contudo,  $G[\rho]$  é dado por pela Equação 3.11. Então,

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left\{ \int \nu(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] - \mu \left( \int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right) \right\} = 0, \quad (3.17)$$

que tem como solução para o multiplicador de Lagrange

$$\mu = \nu(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta}{\delta\rho} (T_s[\rho] + E_{xc}[\rho]). \quad (3.18)$$

Neste ponto, define-se o *potencial efetivo de Kohn-Sham*:

$$\nu_{ef}(\vec{r}) = \nu(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \nu_{xc}(\vec{r}), \quad (3.19)$$

e a Equação 3.18 pode ser reescrita como

$$\mu = \nu_{ef}(\vec{r}) + \frac{\delta}{\delta\rho} E_{xc}, \quad (3.20)$$

que tem a mesma forma da Equação 3.14, onde  $\nu_{xc} \equiv \frac{\delta}{\delta\rho} E_{xc}[\rho]$ . Assim sendo, para um dado  $\nu_{ef}$ , a densidade eletrônica é obtida pela solução da equação tipo-Schrödinger, que, em conjunto com o potencial efetivo, são demoninadas *equações de Kohn-Sham*:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \nu_{ef}(\vec{r})\right]\phi_i &= \epsilon_i\phi_i, \text{ tal que} \\ \rho(\vec{r}) &= \sum_i^N \sum_\sigma |\phi_i(\vec{r}, \sigma)|^2. \end{aligned} \quad (3.21)$$

A energia total do estado fundamental, por sua vez, é obtida de

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \nu(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho]. \quad (3.22)$$

Conforme a Equação 3.19,  $\nu(\vec{r}) = \nu_{ef}(\vec{r}) - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' - \nu_{xc}(\vec{r})$ . Assim,

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + \int \nu_{ef}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} - \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \\ &\quad - \int \nu_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho]. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Uma vez que  $T[\rho] + \int \nu_{ef}\rho(\vec{r})d\vec{r} = \sum_i \epsilon_i$ , então, finalmente,

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

é a equação da energia total de Kohn-Sham.

É importante observar que as funções  $\phi_i$  e seus auto-valores  $\epsilon_i$  não são observáveis físicos, mas funções obtidas de uma equação auxiliar. As funções de onda obtidas da solução das equações de Kohn-Sham estão relacionadas com a variável física  $\rho(\vec{r})$  através da Equação 3.21, enquanto a energia  $\epsilon_j$  do mais alto estado ocupado em relação ao vácuo corresponde à energia de ionização. Além disso, o desenvolvimento de Kohn-Sham resulta em uma efetiva redução de um problema de  $3N$  variáveis, como ocorre nos métodos onde é feita a minimização da função de onda, para um problema de minimizar uma função densidade de três variáveis [71].

### 3.2.3 Aproximações para os termos de troca e correlação

Uma vez determinadas as equações do formalismo de Hohenberg-Kohn e Kohn-Sham, a aplicabilidade da DFT depende diretamente de poder determinar uma boa aproximação para os termos de troca e correlação, que são os termos de interpretação física mais difícil da estrutura da DFT e são, a rigor, indeterminados.

Escrito na forma funcional, a energia de troca e correlação é dada por

$$E_{xc}[\rho] = \int e_{xc}(\vec{r}; [\rho(\vec{r})]) \rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (3.25)$$

onde  $e_{xc}(\vec{r}; [\rho(\vec{r})])$  representa a energia de troca e correlação por partícula no ponto  $\vec{r}$ , que é um funcional de  $\rho(\vec{r})$ .

Na sua forma mais simples, batizada aproximação da densidade local (LDA, *local density approximation*),  $e_{xc}$  é a energia por partícula de um gás uniforme de elétrons de densidade  $\rho$ . Aqui, os termos de troca e correlação podem ser considerados separadamente:

$$\begin{aligned} e_{xc}^{LDA}(\rho) &= e_x(\rho) + e_c(\rho), \text{ onde} \\ e_x(\rho) &\equiv -\frac{0,458}{r_s} \\ e_c(\rho) &\equiv -\frac{0,44}{r_s + 7,8}, \end{aligned} \quad (3.26)$$

onde  $e_x$  é a energia de troca de Hartree-Fock por partícula e  $r_s \equiv \left[\left(\frac{4\pi}{3}\right)\rho\right]^{-\frac{1}{3}}$  é o raio da esfera cujo volume é igual ao volume por elétron de condução e  $e_c$  refere-se à

correlação eletrônica, estimada por D. M. Ceperley e B. J. Alder [72].

Aproximações semi-locais para  $E_{xc}$  têm sido desenvolvidas, sendo a aproximação do gradiente generalizado (GGA - *generalized gradient approximation*) uma das mais usadas. Na GGA, a energia  $e_{xc}$  é escrita não apenas em termos da densidade eletrônica, mas incluindo também o gradiente da densidade:

$$E_{xc}^{GGA} = \int e_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})). \quad (3.27)$$

A aproximação depende fortemente da escolha da função  $e_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$ , de modo que diferentes parametrizações levam a funcionais diferentes, ao contrário do que ocorre com a LDA, onde só existe um único  $e_{xc}$  correto. Dentre as parametrizações disponíveis, a mais popular é a desenvolvida por Perdew, Burke e Ernzerhof [74].

A LDA tende a superestimar energias de ligação e dissociação em moléculas e sólidos e energias de ionização em átomos, enquanto a precisão na determinação de geometrias e comprimentos de ligação pode chegar a 1% do valor experimental [73]. Em comparação com a LDA, a GGA descreve melhor energias de atomização de moléculas e constantes de rede de metais alcalinos e de transição, sendo que ambos os funcionais tendem a subestimar o tamanho do *gap* de banda em semicondutores e isolantes em cerca de 30% [73].

As aproximações LDA e GGA descritos nesta Seção possuem características bastante particulares, fazendo da sua escolha uma questão de conveniência de acordo com o sistema físico em consideração.

### 3.3 Solução das Equações de Kohn-Sham

As equações da DFT introduzem um novo desafio para a prática dos cálculos de estrutura eletrônica. Mesmo sendo um desenvolvimento da equação de Schrödinger no intuito de tornar possível a manipulação de equações para sistemas complexos, sua estrutura ainda é de difícil tratamento, o que exige novas aproximações. Nas subseções a seguir descrevemos as principais abordagens.

### 3.3.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

O problema fundamental dos cálculos de estrutura eletrônica é resolver a equação de Schrödinger independente do tempo

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.28)$$

para um sistema de  $N$  partículas interagentes, de hamiltoniano  $\hat{H}$  dado por <sup>1</sup>

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\nabla_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{Z_i Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (3.29)$$

onde os pares de partículas são representados pelos índices  $i$  e  $j$ , com carga  $Z$  e na posição  $\vec{r}$ .

O hamiltoniano da Equação 3.29 é o hamiltoniano de um sistema formado por  $n_e$  elétrons e  $n_n$  núcleos, tal que  $N = n_e + n_n$ . Considerando-se que a razão entre as massas eletrônica e nuclear é da ordem de  $10^{-4}$  e que as velocidades eletrônicas típicas são da ordem de  $10^8$  cm/s, enquanto as velocidades iônicas são da ordem de  $10^5$  cm/s, espera-se que o movimento dos elétrons esteja vinculado a cada configuração iônica, alterando-se instantaneamente com os movimentos nucleares [75]. Este argumento permite que se escreva a função de onda total  $\Psi$  da Equação 3.28 como um produto de funções de onda eletrônicas,  $\psi(\{\vec{R}\}, \vec{r})$ , e nucleares,  $\phi(\vec{R})$ , onde  $\vec{r}$  e  $\vec{R}$  representam, respectivamente, as posições eletrônicas e nucleares.

Utilizando esta condição no hamiltoniano da Equação 3.29, a Equação 3.28 pode ser separada em duas equações independentes, uma equação eletrônica

$$\left\{ -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \right\} \psi(\vec{R}, \vec{r}) = \epsilon_e(\vec{R}) \psi(\vec{R}, \vec{r}), \quad (3.30)$$

e uma equação nuclear

$$\left\{ -\sum_l \frac{1}{2M} \nabla_l^2 + \epsilon_e(\vec{R}) \right\} \phi(\vec{R}) = \epsilon \phi(\vec{R}), \quad (3.31)$$

onde  $\epsilon_e(\vec{R})$  são as autoenergias eletrônicas e  $\epsilon$  as autoenergias do sistema.

<sup>1</sup>Usamos a representação em unidades atômicas, onde  $e = m_e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$ .

Esta é uma aproximação fundamental e muito útil para a solução de estrutura eletrônica, conhecida como *Aproximação de Born-Oppenheimer*, ou “aproximação adiabática” [75, 76].

### 3.3.2 Teoria do pseudopotencial

Conforme a aproximação adiabática, é possível considerar separadamente os elétrons de um átomo como elétrons de caroço, de caráter localizado e fortemente ligados aos núcleos, e elétrons de valência, menos ligados e participantes das ligações químicas. Neste cenário, as bandas dos elétrons do caroço são estreitas, com valores de energia muito próximos aos correspondentes ao átomo livre e, conseqüentemente, os estados de caroço  $|\phi^c\rangle$  e os de valência e condução  $|\psi\rangle$  devem satisfazer à condição de ortogonalidade  $\langle\phi^c|\psi\rangle = 0$ .

Esta condição é satisfeita se  $|\psi\rangle$  possuir a forma

$$|\psi_n\rangle = |\chi_n\rangle - \sum_j \langle\phi_j^c|\chi_n\rangle |\phi_j^c\rangle, \quad (3.32)$$

onde  $|\chi_n\rangle$  é uma função arbitrária, pois

$$\begin{aligned} \langle\phi_{j'}^c|\psi_n\rangle &= \langle\phi_{j'}^c|\chi_n\rangle - \sum_j \langle\phi_j^c|\chi_n\rangle \langle\phi_{j'}^c|\phi_j^c\rangle \\ &= \langle\phi_{j'}^c|\chi_n\rangle - \sum_j \langle\phi_j^c|\chi_n\rangle \delta_{jj'} \\ &= 0. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Usando  $|\psi\rangle$  na forma dada pela Equação 3.32 a equação de Schrödinger  $H|\psi_n\rangle = \epsilon_n|\psi_n\rangle$  fica

$$H|\chi_n\rangle - \sum_j \langle\phi_j^c|\chi_n\rangle H|\phi_j^c\rangle = \epsilon_n|\chi_n\rangle - \sum_j \langle\phi_j^c|\chi_n\rangle \epsilon_n|\phi_j^c\rangle. \quad (3.34)$$

Uma vez que  $H|\phi_j^c\rangle = \epsilon_j^c|\phi_j^c\rangle$ , logo

$$H|\chi_n\rangle + \sum_j (\epsilon_n - \epsilon_j^c) \langle\phi_j^c|\chi_n\rangle |\phi_j^c\rangle = \epsilon_n|\chi_n\rangle. \quad (3.35)$$

Se  $H \equiv -\frac{\nabla^2}{2} + V(\vec{r})$ , define-se o *pseudopotencial*  $V_{ps}$

$$V_{ps} \equiv V(\vec{r}) + \sum_j (\epsilon_n - \epsilon_j^c) |\phi_j^c\rangle \langle\phi_j^c|, \quad (3.36)$$

de modo que a equação de Schrödinger possa ser escrita através do *pseudo-hamiltoniano*  $H_{ps} = -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ps}$  e das *pseudofunções de onda*  $|\chi_n\rangle$ , que têm os mesmos autovalores do hamiltoniano verdadeiro.

Uma vez que  $\epsilon_n > \epsilon_j^c$ , então  $V_p$  é positivo, em contraste com o potencial atrativo  $V(\vec{r})$ . O pseudopotencial resultante é, portanto, mais fraco que o potencial verdadeiro  $V(\vec{r})$ , como efeito da blindagem dos núcleos pelos elétrons interiores.

A determinação do pseudopotencial pode ser feita a partir da escolha de certos critérios que resultem em uma pseudofunção de onda com as características desejadas. Nos *pseudopotenciais de norma conservada* [77], esses critérios são:

1. Os autovalores do hamiltoniano real e do pseudo-hamiltoniano devem ser os mesmos;
2. As funções de onda real e as pseudofunções de onda devem coincidir na região além de um certo raio de corte  $r_c$ ;
3. A carga em  $r > r_c$  deve ser a mesma para ambas funções;
4. As derivadas logarítmicas das funções de onda real e das pseudofunções, assim como a primeira derivada na energia devem coincidir para  $r > r_c$ .

Um meio eficiente de se contruir um pseudopotencial que represente a ação do caroço iônico é utilizar as soluções  $R_{nl}(r)$  da equação de Schrödinger radial atômica para todos os elétrons,

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d}{dr^2} r + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + V_H + V^{xc} \right] r R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} R_{nl}(r), \quad (3.37)$$

escolhidas de modo a satisfazer as condições de conservação de norma supra-citadas, para construir um pseudopotencial blindado:

$$V_{bl,l}^{ps}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} (r R_l^{ps}(r)), \quad (3.38)$$

Este, por sua vez, pode ser reescrito em uma forma “iônica”

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{bl,l}^{ps}(r) - V_H^{ps}(r) - V_{xc}^{ps}(r), \quad (3.39)$$

conforme procedimento descrito por Troullier-Martins [78].

O potencial da Equação 3.39 pode ainda ser separado em uma contribuição local e uma semilocal,

$$\hat{V}_{ion}^{ps}(r) = V_{ion,local}^{ps}(r) + \sum_l V_{semilocal,l}(r) \hat{P}_l, \quad (3.40)$$

onde  $V_{semilocal,l} = V_{ion,l}^{ps}(\vec{r}) - V_{ion,local}^{ps}(r)$  e  $\hat{P}_l$  é o operador de projeção da componente de momento angular  $|l\rangle\langle l|$  da pseudofunção de onda. O potencial semilocal, por sua vez, pode ser reescrito para uma forma não-local, conforme sugerido por Kleinman e Bylander [79],

$$V_{n\tilde{a}o-local,l}^{KB}(r) = \frac{|V_{semilocal,l}\chi_l^0\rangle\langle\chi_l^0 V_{semilocal,l}|}{\langle\chi_l^0|V_{semilocal,l}|\chi_l^0\rangle}, \quad (3.41)$$

onde  $|\chi_l^0\rangle$  é a pseudofunção de onda incluindo os componentes angulares. Assim, o pseudopotencial assume sua forma final

$$V^{PS}(r) = V_{ion,local}^{ps}(r) + V_{n\tilde{a}o-local,l}^{KB}(r). \quad (3.42)$$

O conjunto das Equações 3.37–3.42 permite gerar pseudopotenciais de norma conservada suaves, garantindo um aumento na eficiência dos cálculos, melhorando a convergência e a precisão e reduzindo o tempo computacional das simulações.

### 3.3.3 Espaço recíproco

Muitas propriedades cristalinas são determinadas através de valores médios (integrais ou somatórias) de funções periódicas que envolvem vetores de onda e o espaço recíproco. Entretanto, integrais sobre a zona de Brillouin (ZB), apesar de poderem ser calculadas, representam um grande custo computacional em termos de tempo e alocação de memória.

Depois de Chadi-Cohen [83] e Monkhorst-Pack [84], é possível determinar estas grandezas mediante o cálculo de somas sobre apenas alguns pontos especiais da zona de Brillouin com erro mínimo.

Seja o valor  $\bar{f}$ , dado pela integral

$$\bar{f} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} d\vec{k} f(\vec{k}), \quad (3.43)$$

onde  $\Omega$  é o volume da célula unitária e  $f(\vec{\kappa})$  é uma função periódica do vetor de onda  $\vec{\kappa}$ , que pode ser expandida em suas componentes de Fourier sobre os vetores  $\vec{R}_\alpha$  da rede direta, isto é,

$$f(\vec{\kappa}) = \sum_{\alpha} f(\vec{R}_\alpha) e^{i\vec{\kappa}\vec{R}_\alpha}. \quad (3.44)$$

Como os  $f(\vec{R}_\alpha)$  estão relacionados por operações de simetria  $f(\vec{R}_\mu) = S^\mu f(\vec{R}_0)$ , então existe um conjunto  $C_n$  de componentes  $f(\vec{R}_\mu)$  tais que  $f(\vec{R}_\mu) = f(\vec{R}_0) = f_n$ . Logo,

$$f(\vec{\kappa}) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n \sum_{R \in C_n} e^{i\vec{\kappa}\vec{R}_\alpha} = \sum_{n=0}^{\infty} \tilde{f}_n A_n(\vec{\kappa}), \quad (3.45)$$

com  $A_n(\vec{\kappa}) \equiv \frac{1}{\sqrt{N_n}} \sum_{R \in C_n} e^{i\vec{\kappa}\vec{R}_\alpha}$  e  $\tilde{f}_n \equiv \sqrt{N_n} f_n$ .  $N_n$  é o número de vetores do conjunto  $C_n$ .

Aplicando a Equação 3.45 em 3.43,

$$\begin{aligned} \bar{f} &= \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} d\vec{\kappa} \sum_{n=0}^{\infty} \tilde{f}_n A_n(\vec{\kappa}) \\ &= \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} d\vec{\kappa} \left( f_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{f}_n A_n(\vec{\kappa}) \right) \\ &= f_0 + \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{f}_n \int_{ZB} d\vec{\kappa} A_n(\vec{\kappa}) \\ &= f_0, \end{aligned} \quad (3.46)$$

visto que  $\int_{ZB} d\vec{\kappa} A_n(\vec{\kappa}) = 0$ .

Considerando  $f(\vec{\kappa}_i) = f_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{f}_n A_n(\vec{\kappa}_i)$ , o valor  $f_0$  pode ser determinado através de  $f(\vec{\kappa}^*)$ , com  $\vec{\kappa}^*$  escolhido de modo que  $A_n(\vec{\kappa}^*) \equiv 0$  para cada  $n \neq 0$ .

A generalização para um número maior de pontos pode ser usada. Se  $f(\vec{\kappa}) = \sum_{i=1}^{N_\kappa} \omega_i f(\vec{\kappa}_i)$ , onde  $N_\kappa$  é o número de pontos especiais e  $\omega_i$  seu peso relativo (com o vínculo  $\sum_i \omega_i = 1$ ), então

$$\sum_{i=1}^{N_\kappa} \omega_i f(\vec{\kappa}_i) = f_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{f}_n \sum_{i=1}^{N_\kappa} \omega_i A_n(\vec{\kappa}_i), \quad (3.47)$$

resultado que leva a

$$f_0 = \sum_{i=1}^{N_\kappa} \omega_i f(\vec{\kappa}_i) \quad (3.48)$$

O procedimento para determinação dos pontos especiais da ZB é o de Monkhorst-Pack. Seja a seqüência de  $q$  números, definidos por

$$u_\lambda = \frac{2\lambda - q - 1}{2q}, \text{ com } \lambda = 1, 2, \dots, q. \quad (3.49)$$

Estes números definem um conjunto de  $q^3$  pontos  $\kappa$ , dados por

$$\vec{\kappa}_{prs} = u_p \hat{b}_1 + u_r \hat{b}_2 + u_s \hat{b}_3, \quad (3.50)$$

onde os  $\hat{b}_i$  são os vetores da rede recíproca.

Todos os  $\vec{\kappa}_{prs}$  que estão dentro da ZB irredutível (ZB-I) serão considerados pontos especiais e a estes serão atribuídos peso 1. Se  $\vec{\kappa}_{prs}$  estiver fora da ZB-I, pontos equivalentes dentro da região são escolhidos como pontos especiais. Caso algum desses pontos seja igual a algum outro ponto já escolhido, este passa a ser um ponto especial da ZB com peso aumentado em 1. Finalmente, esses vetores  $\vec{\kappa}_{prs}$  são normalizados pelo fator  $\frac{1}{q^3}$ , garantindo que  $\sum_i \omega_i = 1$ .

### 3.4 O código SIESTA

O código SIESTA é uma iniciativa de pesquisadores de diversos centros europeus, como Universidade Autônoma de Madri, Universidade de Cambridge, *Imperial College of Science* (RU), Universidade do País Basco, Universidade de Liège e Universidade Autônoma de Barcelona, dentre outros [85].

Trata-se de um código *ab initio* baseado na DFT que utiliza bases localizadas construídas como combinação linear de orbitais atômicos (LCAO). O método descreve os funcionais de troca e correlação conforme Kohn e Sham [86], usando pseudopotenciais de norma conservada [77, 79], permitindo a inclusão de correções relativística e de caroço-parcial [87].

O SIESTA descreve suas pseudofunções de onda como um conjunto de base do tipo múltiplos- $\zeta$  que pode incluir funções de polarização. O ponto de partida é resolver o pseudo-hamiltoniano de Kohn-Sham em átomos isolados para obter as pseudofunções de onda atômicas e, em seguida, impor condições que garantam a localidade destas funções, como confinamento por um potencial divergente ou funções de corte. No esquema proposto por Sankey e Niklewski [81], a base mínima ou *single- $\zeta$*  (SZ) é obtida a partir das pseudofunções de onda que são soluções de

$$\left( -\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + V^{PS}(r) \right) \phi_\ell(r) = (\epsilon_\ell + \delta\epsilon_\ell) \phi_\ell(r). \quad (3.51)$$

A base é construída a partir do conjunto de funções  $\phi_\ell(r)$  tomadas na região de  $r = 0$  até um raio de corte  $r_\ell^c$ , definido como ponto onde ocorre o primeiro nodo da função.

O parâmetro que irá definir o raio de corte da base é o  $\delta\epsilon_\ell$ , denominado *energy shift* e que pode ser entendido como o incremento de energia experimentado por cada orbital quando confinado. O uso deste parâmetro tem como principal vantagem o fato de que todos os raios de corte podem ser definidos ao mesmo tempo e de uma forma balanceada.

Na base SZ, cada componente do momento angular possui uma única função radial ( $\zeta$ ), ao passo que na base duplo- $\zeta$  (DZ) são duas funções para cada  $\ell$ . No SIESTA, a segunda  $\zeta$  é construída a partir de uma função tipo  $r^\ell(a - br^2)$ , definida na região  $r < r_{DZ}^c$ , e a cauda da  $\zeta$  original na região  $r > r_{DZ}^c$ , isto é,

$$\phi_\ell^{2\zeta} = \begin{cases} r^\ell (a_\ell - b_\ell r^2) & \text{se } r < r_{DZ}^c \\ \phi_\ell^{1\zeta} & \text{se } r \geq r_{DZ}^c \end{cases}, \quad (3.52)$$

de modo que a segunda função  $\zeta$  será dada por  $\phi_\ell^{2\zeta} - \phi_\ell^{1\zeta}$ . Este procedimento garante que a função seja nula para  $r > r_{DZ}^c$ , permitindo que se reduza o número de termos não-nulos nas matrizes, garantindo maior eficiência em termos computacionais [80, 82].

Funções com momento angular  $l + 1$  ou superior podem ser adicionadas às funções de base, para garantir flexibilidade aos orbitais dos elétrons de valência quando estes formam ligações químicas (muitas vezes de caráter direcional extremamente forte). Em vez de utilizar os orbitais atômicos vazios, que podem ser muito estendidos no espaço, utilizam-se as pseudofunções atômicas polarizadas por um campo elétrico fraco [80, 82].

Considerando-se as aproximações discutidas até o momento, o hamiltoniano eletrônico pode ser escrito, portanto, como

$$H = T + \sum_I V_I^{local}(\vec{r}) + \sum_I V_I^{KB} + V_H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}), \quad (3.53)$$

onde  $I$  é o índice atômico,  $\sum_I V_I^{local}(\vec{r})$  e  $\sum_I V_I^{KB}$  são, respectivamente, as contribuições locais e não locais para o pseudopotencial do sistema,  $V_H(\vec{r})$  é o potencial de Hartree e, finalmente,  $V^{xc}(\vec{r})$  é o potencial de troca e correlação.

A construção do pseudopotencial segue o esquema de Kleinman-Bylander, conforme descrito nas Seções anteriores, onde  $V_{local}(r)$  é escolhido de modo a representar o mesmo potencial criado por uma distribuição uniforme de carga na forma

$$\rho^{local}(r) \propto \exp \left[ - \left( \frac{\sinh(abr)}{\sinh(b)} \right)^2 \right], \quad (3.54)$$

onde  $a$  e  $b$  são parâmetros escolhidos para garantir a otimização da convergência nos espaços real e recíproco.

A forma final do hamiltoniano, entretanto, considera um pseudopotencial modificado na sua parte local, onde  $V_I^{local}$  é substituído por  $V_I^{NA}$ , definido como  $V_I^{local} + V_I^{atômico}$ , onde o último termo representa o potencial criado por uma distribuição  $\rho^{atômico}$ . Assim,

$$H = T + \sum_I V_I^{KB} + \sum_I \left( V_I^{NA}(\vec{r}) - V_I^{atômico}(\vec{r}) \right) + V_H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}), \quad (3.55)$$

que assume sua forma final se considerarmos o potencial eletrostático resultante desta “blindagem”  $\delta V_H(\vec{r}) \equiv V_H(\vec{r}) - V_I^{atômico}(\vec{r})$ :

$$H = T + \sum_I V_I^{KB} + \sum_I V_I^{NA}(\vec{r}) + \delta V_H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}). \quad (3.56)$$

Esta formulação é particularmente útil porque permite que se elimine os termos de longo alcance em  $r$ , uma vez que  $V_I^{NA}$  é zero nas regiões além do raio de corte  $r_\ell^c$ . Como resultado, os elementos de matriz do hamiltoniano envolvem dois termos de integrais de dois centros ( $T$  e  $V_I^{KB}$ ), calculado no espaço recíproco, e dois termos de integrais tridimensionais no espaço real.

Os campos elétricos externos, por sua vez, são simulados através da inclusão de um termo de energia potencial no hamiltoniano definido através de um potencial tipo “dente de serra”, isto é,  $V_{ext} = 0$  nos contornos da célula unitária e  $V_{ext} = E \cdot r$  em outras regiões. Com isso, é possível simular campos elétricos externos nas direções perpendiculares aos eixos de repetição periódica da célula unitária, ou seja, perpendiculares ao eixo principal de cadeias atômicas como nanotubos e nanofios, ou perpendiculares ao eixo normal de superfícies [85]. Para sistemas *bulk*, entretanto, outros métodos são necessários, não implementados no programa.

Em conclusão, os métodos de primeiros princípios são desenvolvimentos da Mecânica Quântica que visam determinar a estrutura eletrônica de materiais de interesse a partir do conhecimento de sua estrutura eletrônica fundamental. São desenvolvidos a partir do uso extensivo de aproximações e procedimentos numéricos

cuja aplicabilidade é variável e depende de um controle rigoroso do seu alcance. A DFT é uma ferramenta extremamente poderosa e robusta para o estudo de cristais e moléculas e o método SIESTA representa uma maneira muito confiável de se realizar investigações em sistemas com muitas partículas a um custo computacional acessível.

# Capítulo 4

## ADSORÇÃO DE SILÍCIO EM NANOTUBOS DE CARBONO COM VACÂNCIA

Neste Capítulo apresentaremos os resultados obtidos através de simulações *ab initio* para a adsorção de silício atômico em um nanotubo de carbono (8,0) apresentando vacância simples.

### 4.1 Introdução

Nanotubos de carbono despertam atenção desde sua descoberta principalmente devido a sua vasta gama de possíveis aplicações tecnológicas, como sensores químicos, células de combustível, dispositivos eletrônicos, dentre outros. Além disso, sua versatilidade pode ser muito incrementada através da otimização de suas propriedades físico-químicas em processos que incluem alterações estruturais, dopagem substitucional e funcionalização química.

Neste contexto, particularmente interessante é a formação de estruturas contendo dopantes substitucionais, como o silício. A presença desses elementos na estrutura pode aumentar significativamente a reatividade química da superfície dos nanotubos, uma vez que tal impureza apresenta ligações não-saturadas que podem servir de “ponte química” entre os nanotubos e uma grande variedade de moléculas. Estes efeitos foram estudados por S. B. Fagan e colaboradores utilizando técnicas de primeiros princípios similares às utilizadas no presente trabalho [88, 89].

No presente trabalho, estudamos uma possível rota para a formação de nanotubos de carbono dopados com silício substitucional. Adotamos como ponto de partida um SWCNT (8,0) apresentando uma única vacância na célula unitária, que atuará como

base para a adsorção de Si. A razão para esta escolha está no fato de vacâncias simples consistirem em defeitos nativos muito frequentes, além de poderem ser induzidos intencionalmente. Vacâncias simples em nanotubos de carbono são estruturas quimicamente reativas, o que pode viabilizar o processo de substituição atômica.

#### 4.2 Nanotubos (8,0) apresentando vacâncias simples

O SWCNT com uma vacância simples, ao qual nos referiremos a partir de agora por v-SWCNT, foi simulado através de uma célula contendo 63 átomos de carbono de dimensões  $20 \times 20 \times 8,52 \text{ \AA}^3$ , conforme representado na Figura 4.1 (a). Utilizamos a aproximação de densidade local (LDA) com polarização de *spin* para os termos de troca e correlação e uma base duplo- $\zeta$  com uma função de polarização (DZP) com raio de corte definido por um *energy shift* de 100 meV.

A sistemática de simulação da vacância consiste em retirar um átomo de carbono da célula de um SWCNT perfeito e permitir a completa relaxação de suas posições atômicas até que a força máxima sobre os átomos fosse menor que  $0,05 \text{ eV/\AA}$ . Quando a convergência é atingida, a célula apresenta uma reconstrução da vacância formando um par pentágono-eneágono (denominado, a partir deste ponto, como *par 5-9*), cujos comprimentos de ligação são indicados na Figura 4.1 (b). Esta configuração é mais estável que a estrutura inicial de simulação (vacância não reconstruída) porque maximiza o número de ligações tricoordenadas, apresentando, entretanto, um átomo de carbono com uma ligação não-saturada (carbono  $\alpha$  ou  $C_\alpha$ ). O par 5-9 apresenta uma série de distorções nas ligações C-C; na região próxima à base do pentágono, as ligações se alongam para  $1,45 \text{ \AA}$  e  $1,52 \text{ \AA}$ , enquanto nas outras regiões os comprimentos de ligação se encontram na faixa  $1,42\text{-}1,43 \text{ \AA}$ . Em outras regiões mais distantes da vacância não observamos alterações significativas nos comprimentos das ligações C-C.

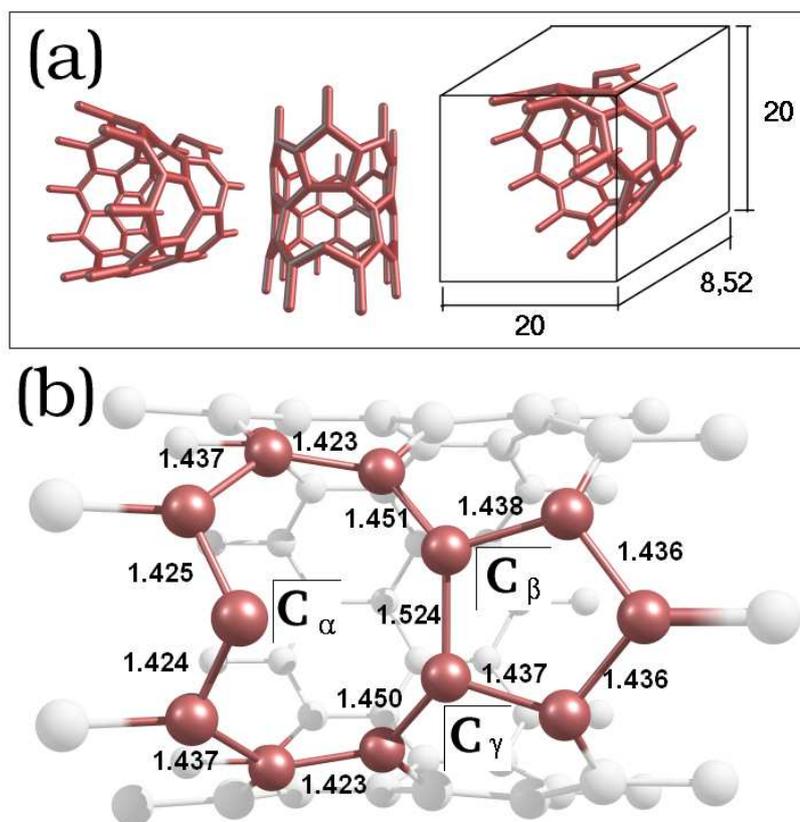


Figura 4.1: (a) Perspectivas da célula unitária de um v-SWCNT (8,0). À direita, as dimensões da caixa de simulação. (b) Comprimentos de ligação dos átomos do par 5-9 e indicação dos carbonos  $\alpha$  ( $C_\alpha$ ),  $\beta$  ( $C_\beta$ ) e  $\gamma$  ( $C_\gamma$ ). Todos os valores estão em Å.

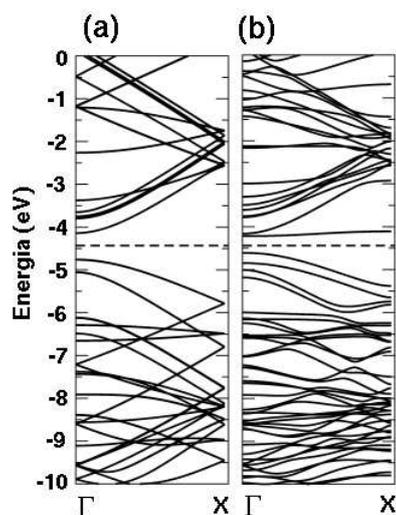


Figura 4.2: Bandas de energia para (a) SWCNT (8,0) sem defeitos e (b) v-SWCNT (8,0). As linhas tracejadas indicam os respectivos níveis de Fermi.

Na Figura 4.2 apresentamos as bandas de energia do v-SWCNT (8,0) (Figura 4.2(b)) juntamente com as bandas de um SWCNT (8,0) sem defeitos, para referência (Figura 4.2(a)). Quando a vacância é reconstruída, um nível aceitador surge na região do *gap* da banda, que se reduz de 0,62 eV para o SWCNT sem defeitos para 0,39 eV no v-SWCNT. Além disso, uma quebra de degenerescência é observada nas bandas de valência e condução, como decorrência da quebra de simetria induzida pela ausência de um átomo de carbono na estrutura. Na Figura 4.3 apresentamos a densidade local de estados (LDOS, Figura 4.3(a)) calculada na região do nível aceitador e a densidade de estados projetada (PDOS, Figura 4.3(b)) nos orbitais do  $C_{\alpha}$ .

A superfície da LDOS do nível aceitador demonstra que este nível se localiza na região do  $C_{\alpha}$  e o pico na PDOS indica que este nível apresenta uma contribuição significativa dos orbitais deste átomo. Considerando que o  $C_{\alpha}$  apresenta uma ligação pendente, espera-se que este seja um sítio de alta reatividade; além disso, os outros carbonos do par 5-9 apresentam distorções em suas ligações, indicando um estado de meta-estabilidade. A necessidade de completar as ligações do  $C_{\alpha}$  e de corrigir as distorções na superfície do tubo fazem do v-SWCNT (8,0) um bom candidato para adsorções atômicas.

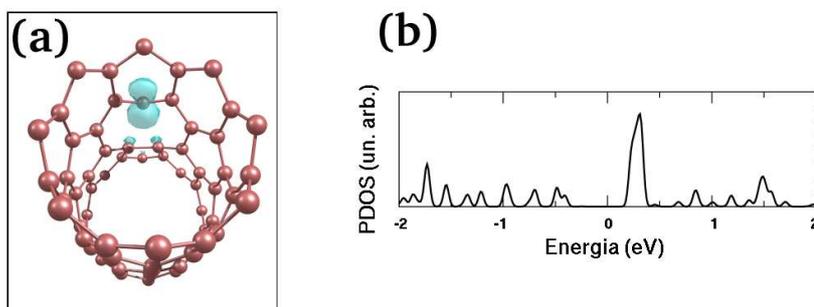


Figura 4.3: (a) Isosuperfície da LDOS do nível aceitador na região do *gap* de banda do v-SWCNT (8,0) e (b) a PDOS projetada sobre os orbitais do  $C_{\alpha}$ . Em (b), o nível de Fermi foi deslocado para o zero.

### 4.3 Adsorção de Si atômico sobre nanotubos com vacâncias

A sistemática e os parâmetros utilizados para a simulação da adsorção de Si atômico em v-SWCNT são idênticos aos mostrados na Seção anterior, porém incluindo agora um átomo de Si na célula unitária, tal que a célula unitária contém agora 64 átomos (63 C e 1 Si). A análise da adsorção foi feita a partir de 10 configurações onde, na primeira, o Si adsorvente e o v-SWCNT estão suficientemente distantes de modo a não interagirem e inclui a configuração onde a aproximação Si-nanotubo é ótima e ocorre a estabilização total com a formação de todas as ligações químicas.

Para cada uma das configurações, o átomo de Si é mantido fixo em sua posição original, enquanto os átomos do v-SWCNT podem relaxar até que as forças sejam menores que  $0,05 \text{ eV/\text{Å}}$ . Considerando que a geometria da superfície nas proximidades do Si se altera significativamente de uma configuração para outra, adotamos como parâmetro para determinar a posição do Si adsorvente a distância entre o átomo de Si e o átomo de C correspondente na superfície oposta do tubo, que denominamos  $Y$ , representado na Figura 4.4.

As configurações testadas podem ser divididas em dois grupos: uma faixa de “varredura”, para  $Y=9,20 \text{ Å}$ ;  $8,70 \text{ Å}$ ;  $8,21 \text{ Å}$  e  $7,61 \text{ Å}$ , que correspondem às condições de grande afastamento até a região onde o Si se estabiliza e forma suas ligações com o nanotubo, e uma região próxima ao mínimo de energia, que ocorre em  $Y=7,55 \text{ Å}$ , dados por  $Y=8,15 \text{ Å}$ ;  $7,57 \text{ Å}$ ;  $7,53 \text{ Å}$ ;  $7,39 \text{ Å}$ , além de um cálculo na região intratubo,

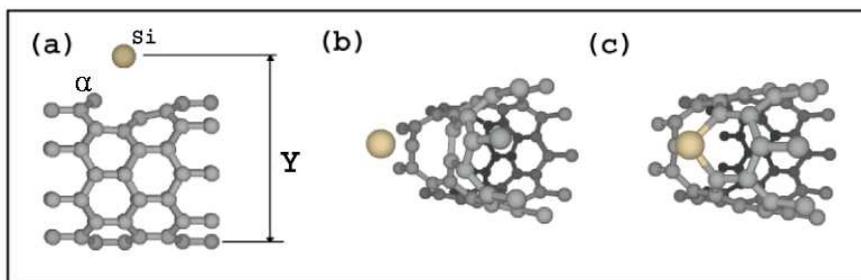


Figura 4.4: (a) Definição do parâmetro  $Y$ . (b) Representação da adsorção de Si atômico em v-SWCNT (8,0). (c) Configuração mais estável completamente relaxada.

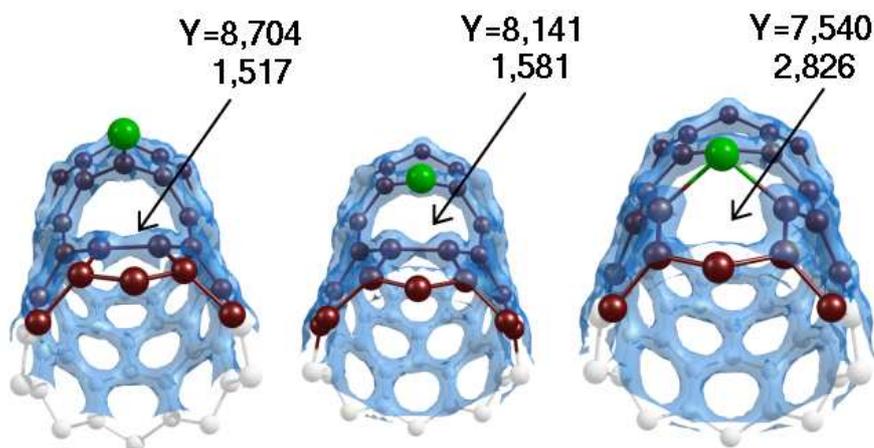


Figura 4.5: Densidade total de carga para as configurações  $Y=8,704$ ;  $8,20\text{Å}$  e  $7,54\text{Å}$ . O comprimento de ligação C-C é indicado. Todos os valores em  $\text{Å}$ .

para  $Y=5,87\text{Å}$ .

Quando o átomo de Si se aproxima da superfície do v-SWCNT, observamos um processo de reconstrução da vacância. O primeiro efeito da aproximação do adsorvente sobre o nanotubo é o enfraquecimento da ligação  $C_{\beta}-C_{\gamma}$  (ver Figura 4.1(b)). Na Figura 4.5 observamos que a intervalos regulares de proximidade (da ordem de  $0,6\text{Å}$ ), a densidade de carga na referida ligação diminui, aumentando o comprimento dessa ligação. A quebra desta ligação não é suave, mas abrupta, conforme mostra a Tabela 4.1.

Na configuração mais estável, com relaxação completa de todos os átomos, o nanotubo tem sua vacância reconstruída, com o Si formando um *bump* de aproxima-

Tabela 4.1: Comprimento da ligação  $C_{\beta}-C_{\gamma}$  versus  $Y$ .

$Y$ (Å)	Comprimento C-C (Å)
9,20	1,52
8,70	1,52
8,21	1,59
7,61	2,81

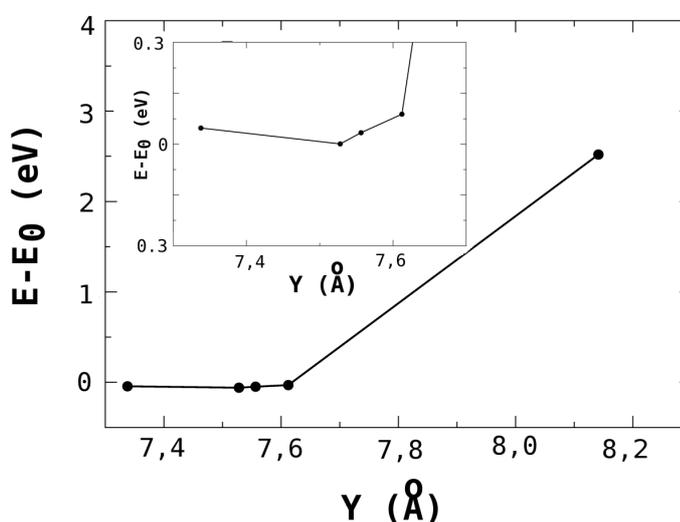


Figura 4.6: Energia total *versus*  $Y$  para a adsorção de Si em v-SWCNT, onde  $E_0$  é a energia total do sistema Si-SWCNT completamente relaxado. No detalhe, região próxima ao mínimo de energia.

damente 0,8 Å da superfície do tubo. Este efeito pode ser associado com o fato do raio atômico do Si ser maior do que o raio atômico do C e a preferência do Si em formar ligações tetraédricas.

Na Figura 4.6 mostramos a curva da energia total *versus*  $Y$  para a adsorção de Si sobre a vacância. Observamos que a energia total decresce rapidamente à medida que o Si se aproxima da superfície do tubo. Quando a ligação  $C_{\beta}-C_{\gamma}$ , formando agora duas novas ligações Si-C, a estabilização é atingida e a energia total varia a uma taxa muito menor.

Determinamos a energia de ligação para a adsorção de Si atômico em v-SWCNT. Este valor foi calculado de acordo com a Equação 4.1:

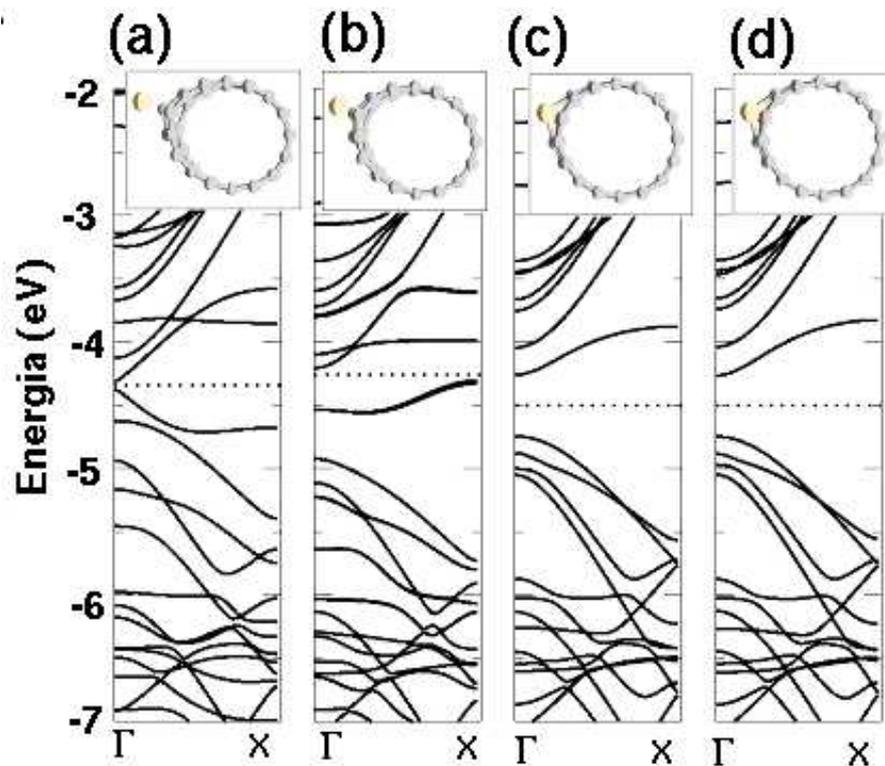


Figura 4.7: Bandas de energia para (a)  $Y=8,70\text{\AA}$ , (b)  $Y=8,21\text{\AA}$ , (c)  $Y=7,55\text{\AA}$  e (d) para o sistema totalmente relaxado.

$$E_b = E_T[Si - SWCNT] - E_T[v - SWCNT] - E_T[Si], \quad (4.1)$$

onde  $E_b$  é a energia de ligação,  $E_T[Si - SWCNT]$  é a energia total do SWCNT em sua configuração mais estável com o Si adsorvido,  $E_T[v - SWCNT]$  é a energia total do v-SWCNT e  $E_T[Si]$  é a energia total do Si atômico isolado. Nosso resultado é  $-4,05\text{ eV}$ , o que indica que a adsorção de Si atômico em v-SWCNT é um processo energeticamente favorável.

Na Figura 4.7 apresentamos as bandas de energia para quatro posições,  $Y=8,70\text{ \AA}$ ;  $8,21\text{ \AA}$ ;  $7,55\text{ \AA}$  e para o sistema completamente relaxado. Na Figura 4.8, por sua vez, apresentamos as PDOS sobre os orbitais dos carbonos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  e sobre o átomo de Si para estas mesmas configurações.

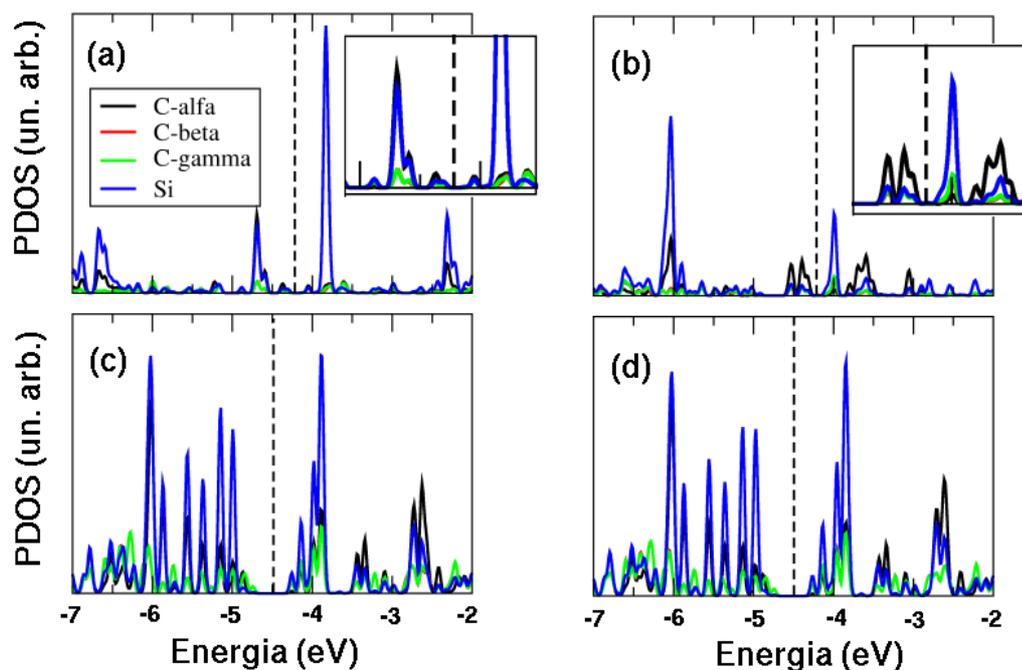


Figura 4.8: PDOS projetadas sobre os orbitais dos carbonos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  e sobre o átomo de Si para (a)  $Y=8,70$  Å, (b)  $Y=8,21$  Å, (c)  $Y=7,55$  Å e (d) para o sistema totalmente relaxado. Nos detalhes, ampliação do gráfico nas vizinhanças do nível de Fermi.

Para  $Y=8,70$  Å ocorrem dois níveis de alta dispersão em torno do nível de Fermi e um nível de caráter localizado na banda de condução. Conforme mostra a PDOS da Figura 4.8, esse nível é um nível desocupado do Si, enquanto os outros dois níveis da região do *gap* são contribuições principalmente dos orbitais do Si e do  $C_\alpha$  (ver detalhe na Figura 4.8(a)), o que indica que a interação Si–v-SWCNT se dá inicialmente via  $C_\alpha$ .

Quando o Si se encontra a uma distância menor, neste caso  $Y=8,21$  Å, observamos um aumento na hibridização dos orbitais do carbono- $\alpha$  e do Si, com um aumento da contribuição do carbono na formação dos níveis delocalizados da região em torno do nível de Fermi. O nível aceitador na banda de condução continua sendo essencialmente um nível do Si, apresentando, entretanto, um incremento importante na contribuição dos carbonos  $\beta$  e  $\gamma$ .

Para  $Y=7,55$  Å observamos a completa reconstrução da vacância; o sistema

apresenta um *gap* de banda e um nível localizado aceitador nesta região. Este nível, conforme mostra a Figura 4.8(c), é resultante de uma forte hibridização que envolvem o Si e os carbonos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . Os próximos níveis na banda de condução são resultantes principalmente da interação  $C_{\alpha}$ -Si, com maior contribuição do carbono, enquanto os níveis da banda de valência são contribuições do Si altamente hibridizado com os carbonos da região da vacância. Na Figura 4.8(d) apresentamos a PDOS para o sistema totalmente estabilizado, para referência.

Em conclusão, mostramos através de cálculos de primeiros princípios que SWCNT com vacâncias simples e Si atômico interagem fortemente entre si. A adsorção ocorre sobre o sítio da vacância onde não há barreiras de energia; o processo se inicia com a interação entre o Si e o  $C_{\alpha}$ , ocorrendo, posteriormente, a quebra abrupta da ligação  $C_{\beta}$ - $C_{\gamma}$  e formação de três ligações Si-C. Os resultados referentes a este Capítulo foram publicados no número 16 do volume 19 do periódico *Nanotechnology*, conforme Ref. [90] e Anexo 1.

# Capítulo 5

## NANOTUBOS DE CARBONO SOB AÇÃO DE CAMPOS ELÉTRICOS

No presente Capítulo apresentamos os resultados obtidos em simulações de primeiros princípios de nanotubos de carbono semicondutores e metálicos sob a ação de campos elétricos transversais.

### 5.1 Introdução

Ao longo do primeiro Capítulo desta Tese, apresentamos algumas realizações envolvendo aplicação de campos elétricos transversais em nanotubos de carbono e suas diversas aplicações potenciais, como na nanoeletrônica, biomedicina e outros campos. Observamos, contudo, uma lacuna nos estudos de simulação computacional de SWCNT funcionalizados sob ação de campos elétricos transversais, de modo que o completo entendimento da física envolvida nestes sistemas exige a realização deste trabalho. Assim sendo, apresentamos no presente Capítulo um estudo de primeiros princípios de nanotubos de carbono semicondutores sob ação de campos elétricos transversais apresentando funcionalização de sua superfície através de  $\text{-COOH}$ . Analisamos as propriedades eletrônicas de nanotubos de carbono (8,0) e (5,5) e a influência dos campos sobre as bandas de energia, variações nas densidades de carga e estados, apresentando a seguir as correspondentes conclusões. Com a finalidade de verificar a dependência das propriedades eletrônicas com o diâmetro dos nanotubos, incluímos ainda o estudo de um SWCNT (25,0) sob ação de campos elétricos.

Apresentamos as seguintes classes de sistemas: (i) nanotubos (8,0), (25,0) e (5,5), (ii) nanotubos (8,0) e (5,5) funcionalizados com  $\text{COOH}$ , (iii) nanotubos (8,0) dopados com Si e (iv) nanotubos (8,0) dopados com Si funcionalizados por  $\text{COOH}$ . O

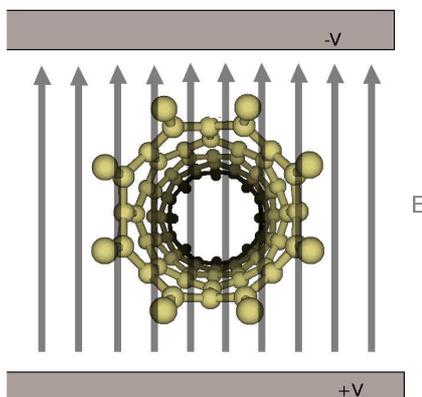


Figura 5.1: Representação da simulação de um campo elétrico uniforme sendo aplicado sobre um nanotubo de carbono.

funcional de troca e correlação é o GGA e as funções de ondas foram representadas por uma base tipo DZP, confinadas por um *energy shift* de 50 meV. O espaço recíproco é representado por um conjunto de 6 pontos especiais na direção do eixo do nanotubo e todos os cálculos foram realizados com polarização de *spin*.

O procedimento inclui a simulação de um campo elétrico uniforme com intensidades da ordem de  $10^{-2}$ – $10^{-1}$  V/Å, incluindo, em alguns casos, campos mais intensos, conforme indicado no texto. A direção de aplicação do campo é sempre transversal, isto é, formando um ângulo reto com o eixo do nanotubo, conforme mostra a Figura 5.1. Em Dekker e equipe [23], o dispositivo FET projetado com nanotubos de carbono opera com tensões de *gate* da ordem de 0–10 V. Aplicando-se uma diferença de potencial de 10 V em nanotubos de diâmetros da ordem de 6 Å, comparável ao diâmetro dos nanotubos estudados no presente trabalho – 6,26 Å para o (8,0) e 6,78 Å para o (5,5) –, seria possível obter um campo elétrico de aproximadamente 1,6 V/Å, valor superior aos simulados nesta Tese e, portanto, acessíveis experimentalmente.

## 5.2 Nanotubos (8,0) e (5,5) sob ação de campos elétricos

Iniciamos o estudo de nanotubos de carbono sob campo elétricos através de nanotubos puros (8,0) e (5,5). A razão para escolha é que estes nanotubos representam espécies metálicas – (5,5) – e semicondutoras – (8,0) –, além de ambos possuírem diâmetros semelhantes. Estes fatores são importantes para que se

estabeleça a correta comparação entre estas classes de sistemas e serão o ponto de partida para o estudo de sistemas mais complexos, apresentados nas Seções seguintes.

Para o estudo de nanotubos (8,0) utilizamos uma célula de simulação contendo 64 átomos, de dimensões  $20 \times 20 \times 8,52 \text{ \AA}^3$ , sob a qual campos elétricos uniformes transversais são aplicados. Na Figura 5.2 apresentamos a estrutura final relaxada dos nanotubos (8,0) quando são aplicados campos elétricos de  $0,1 \text{ V/\AA}$ ,  $0,4 \text{ V/\AA}$  e para o caso em que não são aplicados campos externos. Observamos que a estrutura dos nanotubos não se modifica mesmo para campos de alta intensidade, mantendo-se inalterados comprimentos e ângulos de ligação.

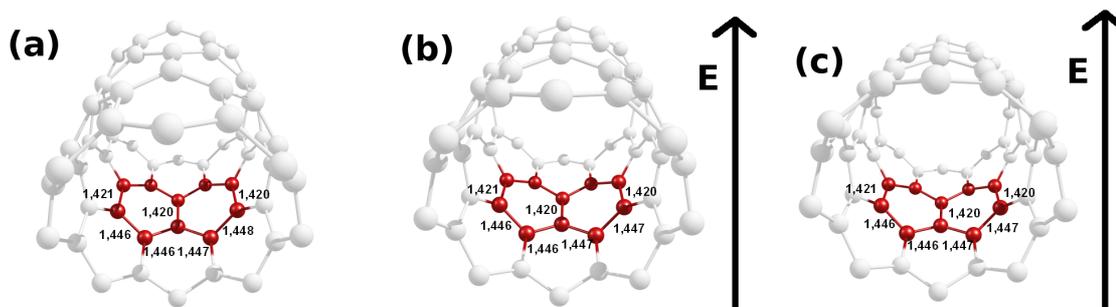


Figura 5.2: Estrutura de SWCNT (8,0) para (a) campo externo nulo, (b)  $E=0,1 \text{ V/\AA}$  e (c)  $E=0,4 \text{ V/\AA}$ . Todos os comprimentos de ligação são dados em  $\text{\AA}$ .

Na Figura 5.3 apresentamos a estrutura de bandas de um SWCNT (8,0) sob ação de campos elétricos transversais de intensidades  $0,0 \text{ V/\AA}$ ,  $0,05 \text{ V/\AA}$ ,  $0,1 \text{ V/\AA}$ ,  $0,4 \text{ V/\AA}$ ,  $0,6 \text{ V/\AA}$  e  $1,0 \text{ V/\AA}$ , respectivamente. Observamos que o comportamento geral é o deslocamento da banda  $\pi^*$  para regiões de menor energia, enquanto outras bandas permanecem sem alterações significativas.

O deslocamento da banda  $\pi^*$  resulta na variação do *gap* de banda nesses sistemas, conforme mostramos na Figura 5.4; realizamos complementarmente o estudo dos efeitos de campos elétricos transversais sobre o *gap* de banda de um nanotubo (25,0). A escolha deste nanotubo deve-se ao fato deste ser um semicondutor, e, portanto, pertencer à mesma classe do (8,0), porém de diâmetro maior ( $19,6 \text{ \AA}$ ), simulado com o objetivo de determinar possíveis efeitos do raio sobre a resposta aos campos elétricos transversais. Observamos que o *gap* de banda apresenta um padrão apro-

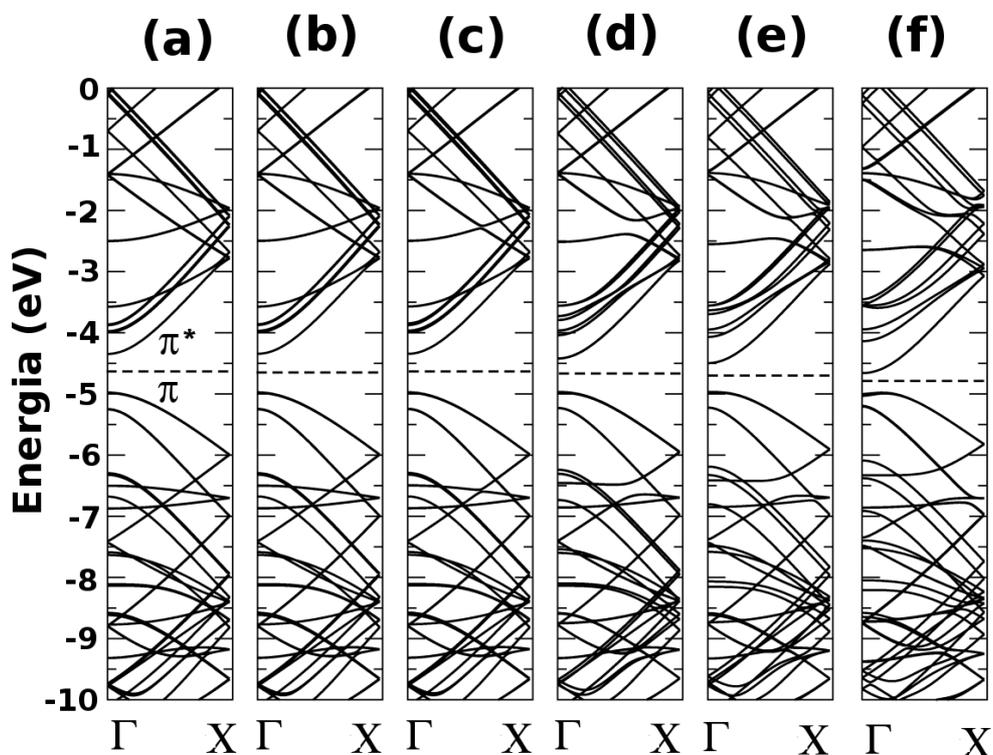


Figura 5.3: Bandas de energia de nanotubos (8,0) para campos elétricos de intensidades (a) 0,0 V/Å, (b) 0,05 V/Å, (c) 0,1 V/Å, (d) 0,4 V/Å, (e) 0,6 V/Å e (f) 1,0 V/Å. As linhas tracejadas representam os respectivos níveis de Fermi.

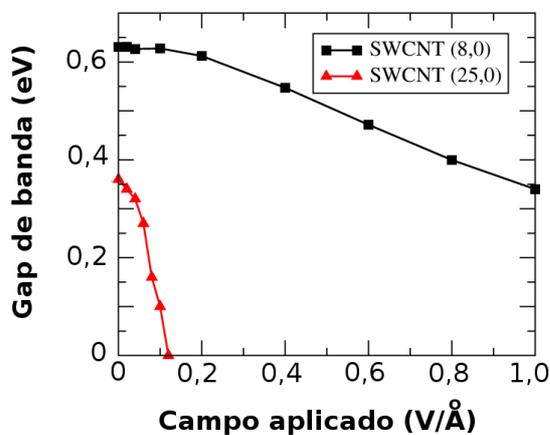


Figura 5.4: *Gap* de banda em  $\Gamma$  versus campo aplicado para os nanotubos semicondutores (8,0) e (25,0).

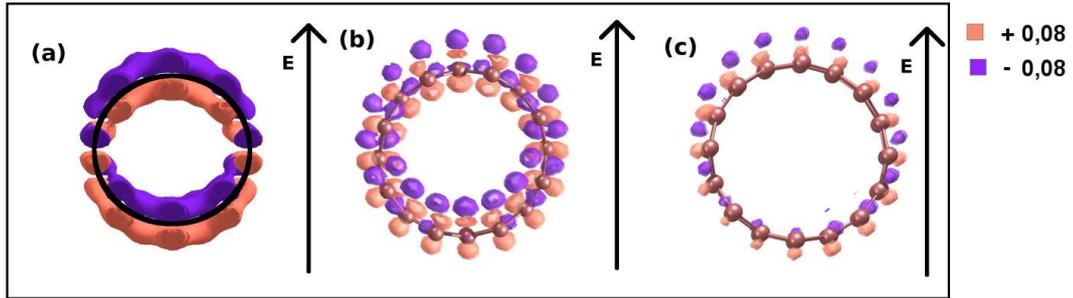


Figura 5.5: (a)  $\Delta\rho$  total e variação da densidade local de estados (b)  $\pi$  e (c)  $\pi^*$  em um SWCNT (8,0) sob ação de um campo elétrico transversal de intensidade  $0,01 \text{ V/\AA}$ . As densidades representadas nas superfícies estão em  $e^{-/\text{\AA}^3}$ .

ximadamente constante para os campos aplicados até um valor limite ( $0,1 \text{ V/\AA}$  para (8,0) e  $0,04 \text{ V/\AA}$  para (25,0)), a partir do qual o *gap* diminui monotonicamente. No caso do tubo (25,0) observamos o fechamento do *gap* para um campo externo de  $0,12 \text{ V/\AA}$ , enquanto no tubo (8,0) a redução do intervalo de energia  $\pi^*-\pi$  ocorre a uma taxa muito menor, mantendo-se em aproximadamente  $0,3 \text{ eV}$  mesmo para um campo de  $1,0 \text{ V/\AA}$ .

A redução do *gap* de banda em nanotubos semicondutores é decorrência da perturbação causada pelo campo elétrico no potencial local ao longo da superfície dos nanotubos, levando a *splittings* nas sub-bandas de condução comparáveis ao efeito Stark decorrente da ação de campos elétricos em átomos isolados, efeito semelhante ao observado em nanotubos de carbono deformados radialmente [91, 92]. Além disso, o raio do nanotubo influencia a resposta à ação de campos elétricos transversais, tal que o deslocamento da banda  $\pi^*$  ocorre a uma taxa muito maior em nanotubos de raios maiores, como é o caso do SWCNT (25,0), podendo ocorrer o completo fechamento do *gap*. A dependência da intensidade-limite de fechamento de *gap* e o raio do nanotubo também foi observada em trabalhos anteriores [30, 36] e pode ser atribuída ao fato de que, para nanotubos de maior raio, a separação de energia das sub-bandas é menor e, conseqüentemente, o *splitting* devido ao efeito Stark, mais pronunciado.

Os campo elétricos afetam a distribuição de carga sobre os nanotubos. Na Figura 5.5 apresentamos a variação na densidade de carga  $\Delta\rho$  para um (8,0), definida como

$$\Delta\rho = \rho_E^0 - \rho_0, \quad (5.1)$$

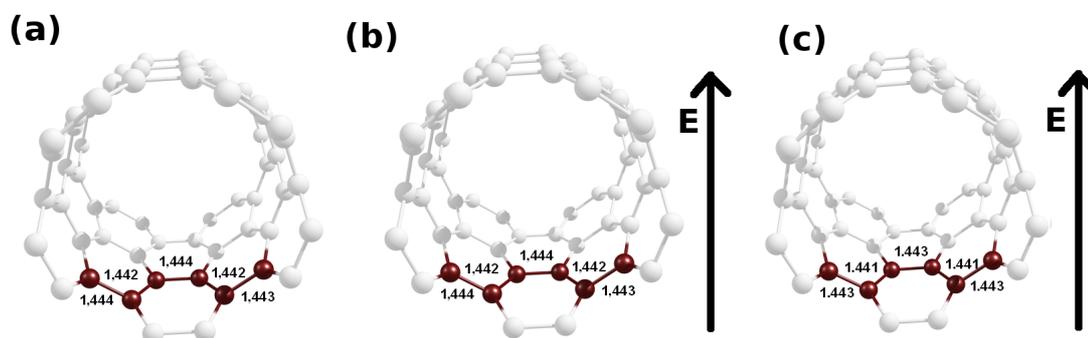


Figura 5.6: Estrutura relaxada de SWCNT (5,5) para campos elétricos (a) nulo, (b) 0,05 V/Å e (c) 0,4 V/Å. Os comprimentos de ligação são dados em Å.

onde  $\rho_0$  é a densidade de carga para o sistema quando o campo externo é nulo e  $\rho_E^0$  é a densidade de carga do sistema sob ação de campo elétrico transversal nas coordenadas de  $\rho_0$ . As Figuras 5.5(b) e (c) sugerem que os deslocamentos de carga ocorrem principalmente nos orbitais  $p_z$  de cada átomo e a análise de população eletrônica mostra que não há formação de carga líquida sobre os átomos da estrutura, de modo que o efeito predominante da ação de campos elétricos sobre este sistema é a polarização dos orbitais atômicos. Vale ressaltar que a análise da população eletrônica através do método de Mulliken demonstra de modo qualitativo as transferências de carga entre as espécies químicas do sistema, servindo, entretanto, como um bom indicativo dos deslocamentos de carga e servindo de uma boa base de apoio para entender as mudanças nas propriedades eletrônicas do sistema.

A ação de campos elétricos sobre SWCNT (5,5) também foi investigada, utilizando-se para tanto uma célula unitária de dimensões  $20 \times 20 \times 7,47 \text{ \AA}^3$ , contendo 60 átomos de carbono. Na Figura 5.6 apresentamos as estruturas finais relaxadas para SWCNT (5,5) sob ação de campos elétricos de intensidades 0,05 V/Å e 0,4 V/Å, além da configuração onde não é aplicado campo externo, para referência. Observamos novamente que, para as intensidades de campos elétricos ensaiadas, não há alterações significativas nos comprimentos e ângulos de ligação, indicando que campos elétricos transversais não provocam deformações ou outras modificações estruturais.

A densidade de estados do sistema sob ação de campos elétricos é mostrada na Figura 5.7. Observamos que não há alterações na densidade de estados para

Tabela 5.1: Momentos de dipolo elétrico (em a. u.) de SWCNT puros (8,0) e (5,5).

Espécie	E= 0,0 V/Å	E= 0,05 V/Å	E= 0,20 V/Å	E= 0,40 V/Å
(8,0)	0,00	0,54	1,91	3,77
(5,5)	0,00	0,48	1,93	3,87

campos de intensidades 0,01 e 0,05 V/Å, indicado pela superposição das linhas nos gráficos (a) e (b). Para campos mais intensos, entretanto, pode-se notar um efeito sobre a DOS, com um decréscimo na densidade de estados de alguns orbitais da banda de valência.

A distribuição de carga, entretanto, é afetada pela ação de campos elétricos transversais. Na Figura 5.8 apresentamos a variação na densidade total de carga,  $\Delta\rho$  sobre um SWCNT (5,5) sob ação de um campo elétrico transversal de intensidade 0,1 V/Å e a respectiva população de Mulliken sobre alguns átomos. Observa-se que o padrão é um deslocamento de carga no sentido oposto ao do campo aplicado; este deslocamento é dependente da intensidade do campo aplicado, de modo que em campos menos intensos, a carga deslocada é menor. Este resultado está em grande contraste em relação ao efeito observado sobre os nanotubos (8,0) (Figura 5.5). A alta mobilidade eletrônica dos elétrons de condução apresentada pelos elétrons  $\pi$  do nanotubo (5,5) permite uma redistribuição da carga no padrão mostrado na Figura 5.8, resultando em um efeito de blindagem eletrostática ao campo externo aplicado.

Na Tabela 5.1 apresentamos os valores dos momentos de dipolo elétrico em função do campo elétrico para SWCNT (8,0) e (5,5). Estes valores mostram que as diferenças apresentadas nos padrões de deslocamento de cargas não influenciam significativamente nos momentos de dipolo, mas indicam uma origem diferente em ambos os casos: polarização dos orbitais  $p_z$  em nanotubos (8,0) e deslocamento de carga nos nanotubos (5,5). A alta simetria das configurações dos nanotubos *armchair* acabam por determinar as diferenças entre os efeitos observados nos diversos tubos estudados. Para nanotubos semicondutores, como os tubos (8,0), as bandas de energia sofrem alterações significativas à ação de campos elétricos transversais, dependentes do diâmetro do tubo. Em tubos metálicos, como os (5,5), as bandas de energia e as densidades de estado permanecem inalteradas, e uma redistribuição de carga é observada, com a consequente polarização do nanotubo. Nos nanotubos *armchair*,

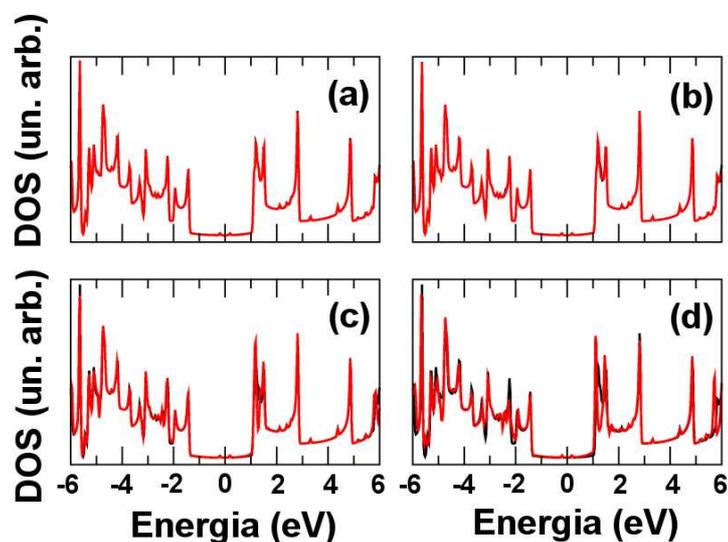


Figura 5.7: Densidade total de estados para SWCNT (5,5) sob ação de campos elétricos de (a) 0,01 V/Å, (b) 0,05 V/Å, (c) 0,2 V/Å e (d) 0,4 V/Å. As linhas pretas representam a densidade de estados do sistema para campo externo nulo. Todos os respectivos níveis de Fermi foram deslocados para o zero da escala.

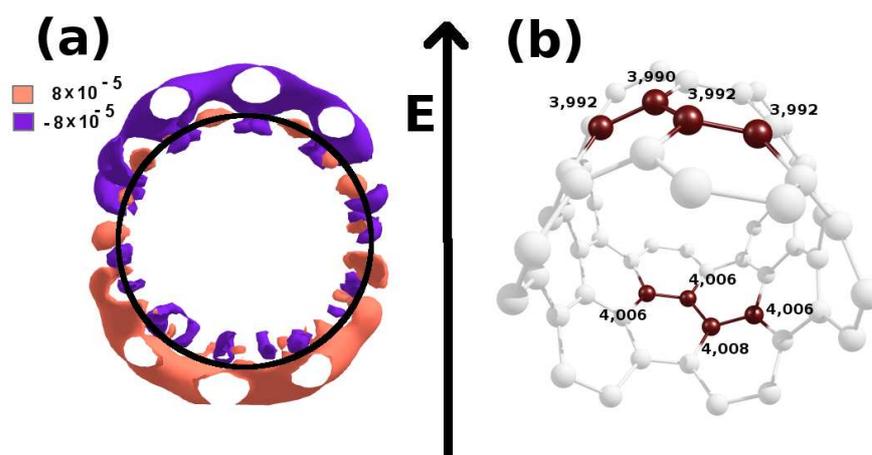


Figura 5.8: (a)  $\Delta\rho$  total e (b) população de Mulliken sobre alguns átomos de um SWCNT (5,5) sob ação de campo elétrico transversal de 0,1 V/Å. As densidades representadas nas superfícies são dadas em  $e^{-}/\text{Å}^3$ .

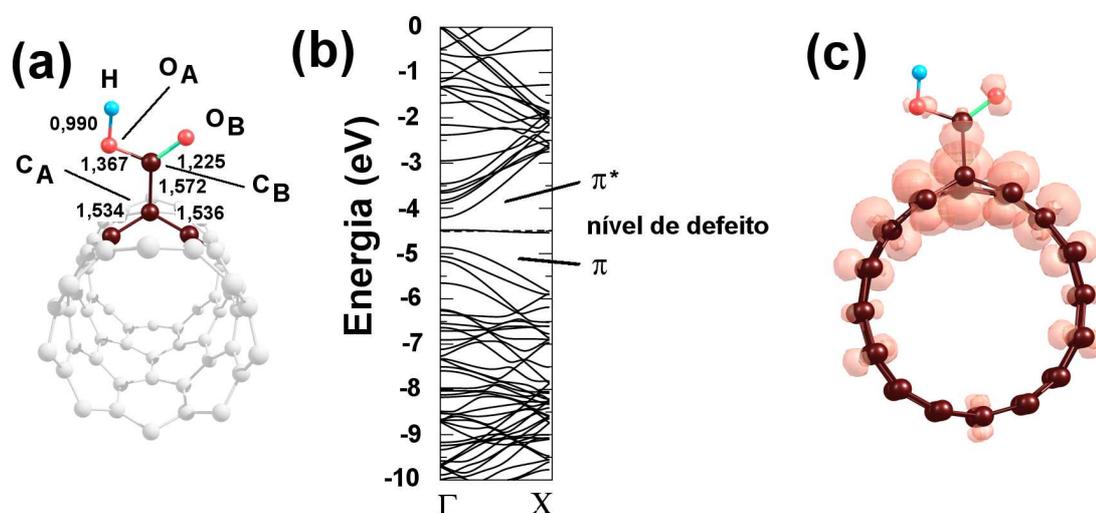


Figura 5.9: (a) Estrutura atômica relaxada para COOH–SWCNT (8,0) e alguns comprimentos de ligação, (b) estrutura de bandas e (c) LDOS do nível de defeito.

a interação entre os orbitais de átomos vizinhos é mais intensa em virtude do fato do alinhamento entre os orbitais dos átomos vizinhos ao longo da circunferência ser perfeito, fazendo destes elementos menos suscetíveis à perturbações, como campos externos [93].

### 5.3 Nanotubos (8,0) funcionalizados por COOH

O próximo sistema que investigamos é o SWCNT funcionalizado por COOH. Nanotubos funcionalizados por COOH têm sido escolhidos por diversos grupos de pesquisa para estudos em virtude do fato de constituírem a forma mais comum de funcionalização, uma vez que podem ser obtidos pela oxidação de nanotubos através da reação com ácidos fortes [53], e permitem que moléculas mais complexas reajam com a superfície do nanotubo, como aminoácidos, proteínas e DNA [56]. Além disso, nanotubos têm sido propostos como elementos-base para a construção de dispositivos de detecção de substâncias, especialmente moléculas orgânicas, como as citadas anteriormente; estes dispositivos têm sido normalmente construídos utilizando-se como princípio a medida da variação de certas propriedades eletrônicas quando submetidos a campos elétricos transversais, em um regime de operação típico de FET [59–62]. Entender os efeitos dos campos elétricos transversais sobre esses sistemas é fundamental para a

completa descrição da operação de tais dispositivos.

O estudo de SWCNT (8,0) funcionalizados por COOH (COOH-SWCNT) foi realizado a partir de uma célula unitária de dimensões  $50 \times 50 \times 8,52 \text{ \AA}^3$  contendo 65 átomos de C, 2 átomos de O e 1 H, formando um total de 68 átomos. A estrutura final relaxada é mostrada na Figura 5.9 (a), onde pode-se observar que o radical COOH se estabiliza sobre um átomo de C da superfície do nanotubo, denominado  $C_A$ , formando uma ligação de  $1,57 \text{ \AA}$  de comprimento. O carbono  $C_A$  apresenta um deslocamento a partir da superfície, alterando seu arranjo para uma configuração tetraédrica, onde as ligações C–C com seus primeiros vizinhos passam a ter comprimentos na faixa  $1,53\text{--}1,57 \text{ \AA}$  e ângulos de ligação na faixa  $108\text{--}111^\circ$ . Observa-se nas bandas de energia do sistema (Figura 5.9 (b)) a presença de um nível semi-preenchido na região do *gap*, que pode ser atribuído, de acordo com o representado na LDOS da Figura 5.9 (c), à re-hibridização dos orbitais do  $C_A$  com seus primeiros vizinhos devido à mudança de configuração. Estudos complementares deste sistema podem ser encontrados em Fagan e colaboradores, conforme Ref. [56]

Simulamos para este sistema a ação de campos elétricos transversais com intensidades na faixa  $0,01\text{--}0,40 \text{ V/\AA}$ , cujas direções e sentidos são definidos na Figura 5.10. Observamos que as principais modificações nas estruturas, mostradas na mesma figura, são as variações dos respectivos comprimentos de ligação  $C_A\text{--COOH}$ , que aumenta para campos positivos e diminui em campos negativos, variando em torno de 1% em relação ao sistema onde não são aplicados campos externos. Assim como no caso estudado na Seção anterior, não observamos outras distorções ou deformações na célula unitária induzidas pelo campo elétrico.

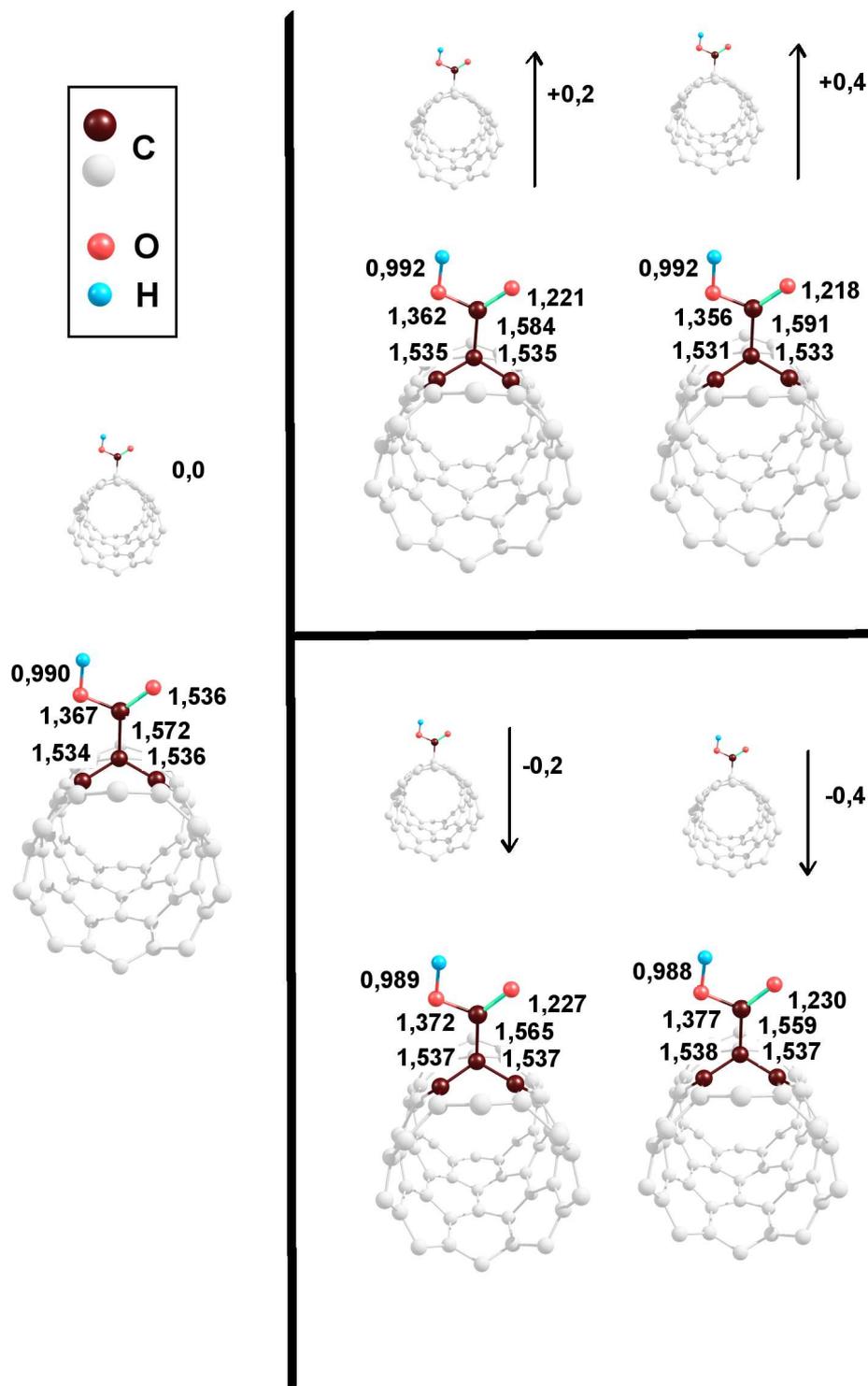


Figura 5.10: Definição dos campos positivos e negativos e representação das estruturas finais para COOH-SWCNT (8,0) sob ação de campo elétricos transversais. A direção e o sentido dos campos aplicados, bem como as intensidades em V/Å são indicadas nas figuras menores. Todos os comprimentos de ligação estão em Å.

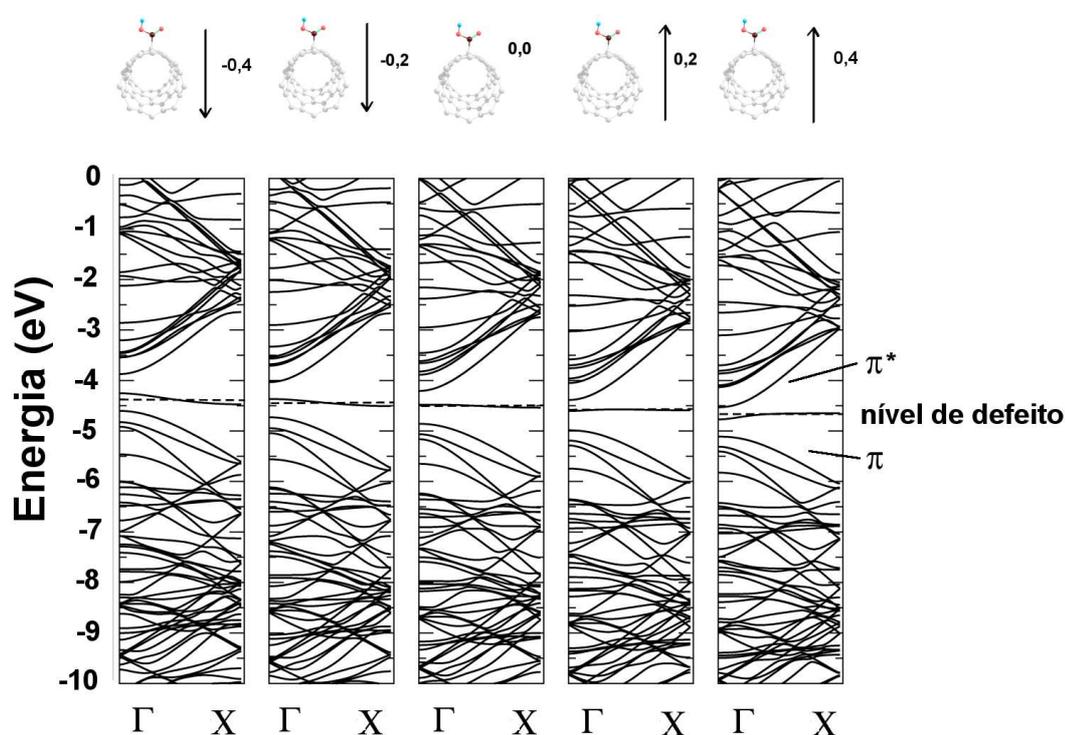


Figura 5.11: Bandas de energia para COOH-SWCNT (8,0) sob a ação de campos elétricos transversais. Os respectivos níveis de Fermi são indicados pelas linhas tracejadas.

Na Figura 5.11 apresentamos as bandas de energia do sistema para alguns valores de campo elétrico externo. Observamos a continuidade do nível semi-preenchido nas bandas do sistema, além do deslocamento de  $\pi$  e  $\pi^*$ , que depende da direção e da intensidade do campo aplicado; este deslocamento ocorre em taxas diferentes para os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$ , levando a uma variação na diferença de energia aproximadamente linear, conforme pode ser visto na Figura 5.12.

Estes efeitos observados sobre as bandas de energia do sistema em decorrência da ação de campos elétricos transversais podem ser melhor entendidos pela análise da distribuição de carga do sistema. Na Tabela 5.2 apresentamos a variação na população eletrônica total  $\Delta q$  sobre a carboxila, na qual podemos notar as transferências de cargas entre o nanotubo e o ligante induzidas pelo campo elétrico, tomando como referência a carga total do COOH quando o campo externo é nulo. Tais transferências dependem da intensidade e do sentido do campo aplicado, ocorrendo

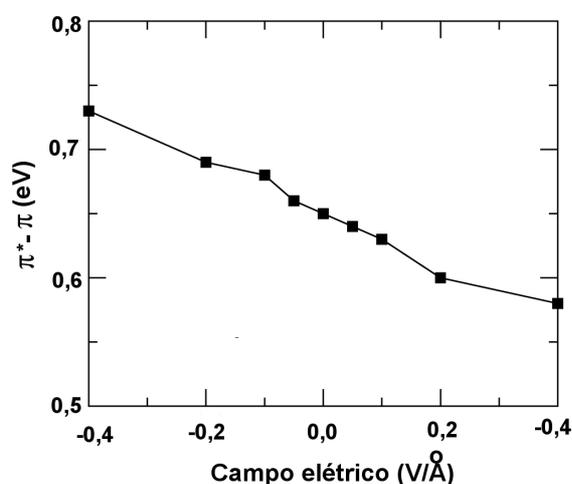


Figura 5.12: Diferença entre os autovalores de energia de  $\pi$  e  $\pi^*$  de um COOH-SWCNT (8,0) sob ação de campos elétricos transversais.

no sentido COOH-SWCNT para campos positivos e no sentido inverso para campos negativos, resultando na polarização elétrica do nanotubo. O átomo de carbono da carboxila, entretanto, exibe um comportamento diferenciado em relação aos outros átomos da região, apresentando um acréscimo em sua carga total para campos positivos e um decréscimo desta carga para campos negativos, conforme pode-se observar na Figura 5.13.

Observamos que a polarização de COOH-SWCNT é maior se comparada com o SWCNT puro (ver Tabela 5.1), o que é decorrente das alterações na distribuição espacial de cargas, conforme mostrado na Figura 5.13. O efeito de polarização dos nanotubos de carbono funcionalizados pode ser útil para o desenvolvimento de dispositivos para captação de moléculas polares baseados em campos elétricos [94]. A possibilidade de se incrementar a reatividade dos nanotubos através de dois processos – funcionalização e polarização via campos elétricos externos – abre possibilidade para desenvolver dispositivos para aplicações específicas, como "nanopinças" e filtros, destinados a remover impurezas e outras substâncias do ambiente.

Nas bandas apresentadas na Figura 5.11 observamos um aumento da dispersão do nível semi-preenchido na região do *gap* para campos negativos, resultado que tem influência sobre a densidade de estados ao redor do nível de Fermi, e que, por sua vez, pode levar a alterações na condutividade elétrica do sistema. Estas

Tabela 5.2:  $\Delta q$  sobre COOH em função do campos elétricos transversais. O valor de referência é a carga total do COOH em campo nulo.

Campo aplicado (V/Å)	$\Delta q$ sobre COOH ( $e^-$ )	Momento de dipolo elétrico (u. a.)
-0,40	0,08	-4,52
-0,20	0,04	-2,34
0,00	0,00	0,13
+0,20	-0,05	2,10
+0,40	-0,10	4,54

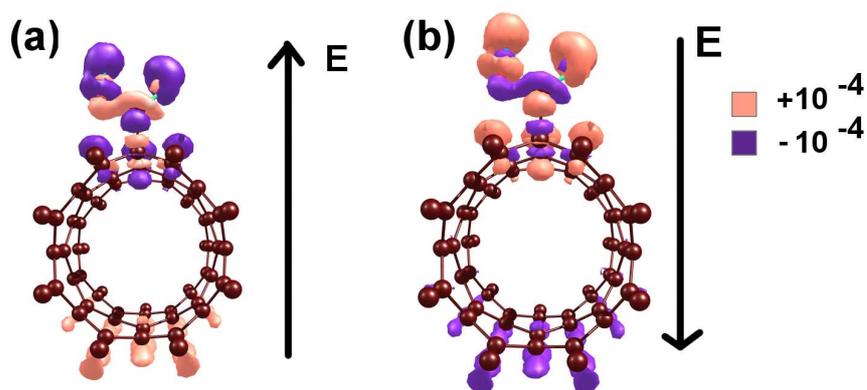


Figura 5.13:  $\Delta\rho$  de COOH-SWCNT (8,0) sob ação de campos elétricos transversais de intensidades (a) 0,05 V/Å e (b) -0,05 V/Å. As densidades representadas nas superfícies estão em  $e/\text{Å}^3$ .

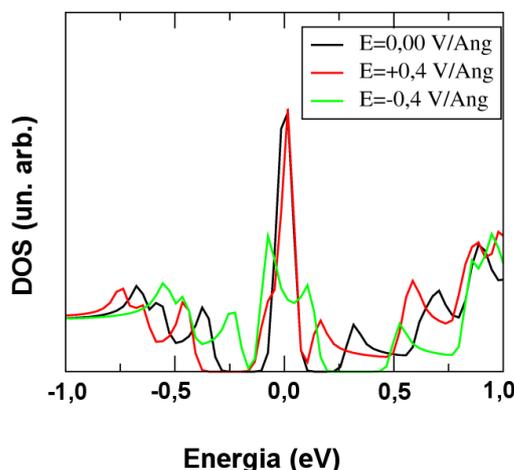


Figura 5.14: Densidades de estados para COOH-SWCNT (8,0) sob ação de campos elétricos de intensidades nula, 0,4 V/Å e -0,4 V/Å. Os respectivos níveis de Fermi foram transladados para o zero da escala.

alterações podem ser percebidas através das alterações na densidade de estados ao redor do nível de Fermi, conforme mostrado na Figura 5.14, onde apresentamos os efeitos para campos de alta intensidade (-0,4 e +0,4 V/Å). Neste gráfico, observa-se um pico na densidade ao nível de Fermi que diminui e se alarga quando campos transversais negativos são aplicados, chegando a eliminar o *gap* entre as bandas de condução e valência do sistema. A densidade de estados se altera de acordo com a substância que se liga ao nanotubo, e conhecer a resposta aos campos elétricos dos níveis de defeito, como o nível semi-preenchido apresentado nas referidas bandas, pode permitir a elaboração de uma "assinatura" da curva condutividade *versus* campo aplicado, útil, por sua vez, no desenvolvimento de dispositivos de detecção seletiva.

#### 5.4 Nanotubos (5,5) funcionalizados por COOH

Nesta Seção investigamos os efeitos de campos elétricos sobre SWCNT (5,5). O interesse pela descrição da interação de COOH com os nanotubos são os mesmo descritos na Seção anterior, restando, porém, determinar a influência sobre as propriedades gerais do sistema da utilização de um nanotubo metálico como elemento principal.

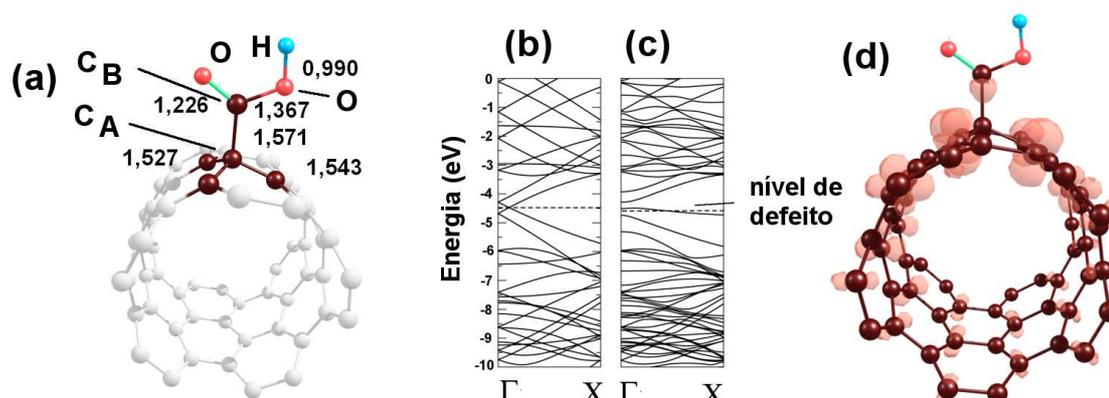


Figura 5.15: (a) Estrutura atômica relaxada para COOH-SWCNT (5,5) e alguns comprimentos de ligação (em Å), estrutura de bandas de (b) nanotubo (5,5) puro e (c) nanotubo (5,5) adsorvendo COOH e (d) LDOS do nível semi-preenchido.

A simulação de SWCNT (5,5) foi realizada dentro dos mesmos parâmetros gerais descritos na Seção anterior, utilizando-se, entretanto, uma célula unitária de dimensões  $50 \times 50 \times 7,47 \text{ \AA}^3$  contendo um total de 64 átomos, sendo 61 átomos de C, 2 átomos de O e 1 átomo de H.

A adsorção de COOH sobre nanotubos (5,5) provoca alterações em suas propriedades eletrônicas e estruturais. Na Figura 5.15 (a) mostramos a estrutura final relaxada do sistema; a carboxila se estabiliza em um sítio imediatamente sobre um dos átomos de carbono da estrutura do nanotubo, que denominamos  $C_A$ , formando uma ligação de  $1,57 \text{ \AA}$  de comprimento. Como efeito, o carbono  $C_A$  desloca-se da sua posição, formando um *bump* com a superfície do nanotubo e se aproximando de uma configuração tetraédrica ao ligar-se com quatro átomos de carbono. O deslocamento do  $C_A$  quebra a configuração de alta simetria do nanotubo, fato que se reflete nas suas bandas de energia. Na Figura 5.15 (b) apresentamos as bandas de energia de um SWCNT (5,5) puro, onde pode-se notar o cruzamento das bandas de valência e condução no nível de Fermi. Quando o sistema interage com o COOH, estas bandas deixam de se cruzar, abrindo um *gap* e vindo a formar-se um nível semi-preenchido, conforme mostramos na Figura 5.15 (c). Este nível, conforme mostra a superfície na Figura 5.15 (d) pode ser atribuído à interação entre os orbitais dos átomos de carbono vizinhos ao COOH, que leva a uma re-hibridização e uma consequente alteração nas bandas de energia.

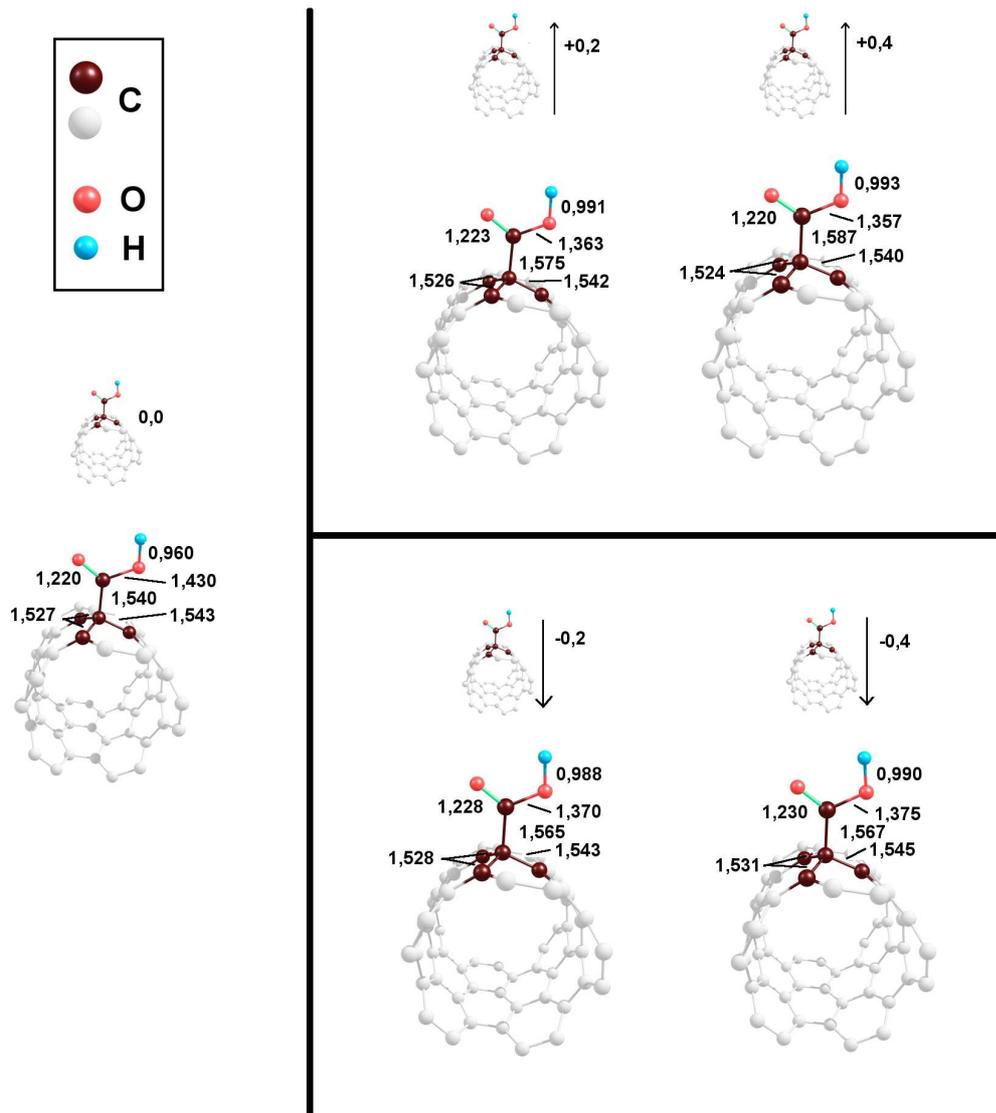


Figura 5.16: Estrutura final para SWCNT (5,5) adsorvendo COOH sob a ação de campos elétricos transversais. Todos os comprimentos de ligação estão em Å e intensidade dos campos aplicados, em V/Å.

Simulamos campos elétricos com intensidades na faixa  $0,01-0,4 \text{ V/\AA}$ , com direção perpendicular ao eixo do nanotubo e nos sentidos indicados na Figura 5.16. Observamos que os campos elétricos aumentam o comprimento da ligação entre o nanotubo e o COOH, sendo este efeito mais pronunciado para campos positivos. As ligações entre o carbono  $C_A$  e seus primeiros vizinhos, entretanto, diminuem para campos positivos e aumentam para campos negativos, efeito que leva a uma redução do *bump* no primeiro caso e no aumento deste no segundo caso.

Na Figura 5.17 apresentamos as bandas de energia de um SWCNT (5,5) adsorvendo COOH. Observamos como principais alterações o deslocamento do fundo da banda de condução, efeito semelhante ao descrito anteriormente para nanotubos (8,0) adsorvendo COOH e mudanças na dispersão do nível de defeito, que diminui para campos positivos e aumenta para campos negativos. Estes dois efeitos, combinados, levam, assim como para o caso anterior, a mudanças na densidade de estados do sistema ao redor do nível de Fermi, como apresentamos na Figura 5.18.

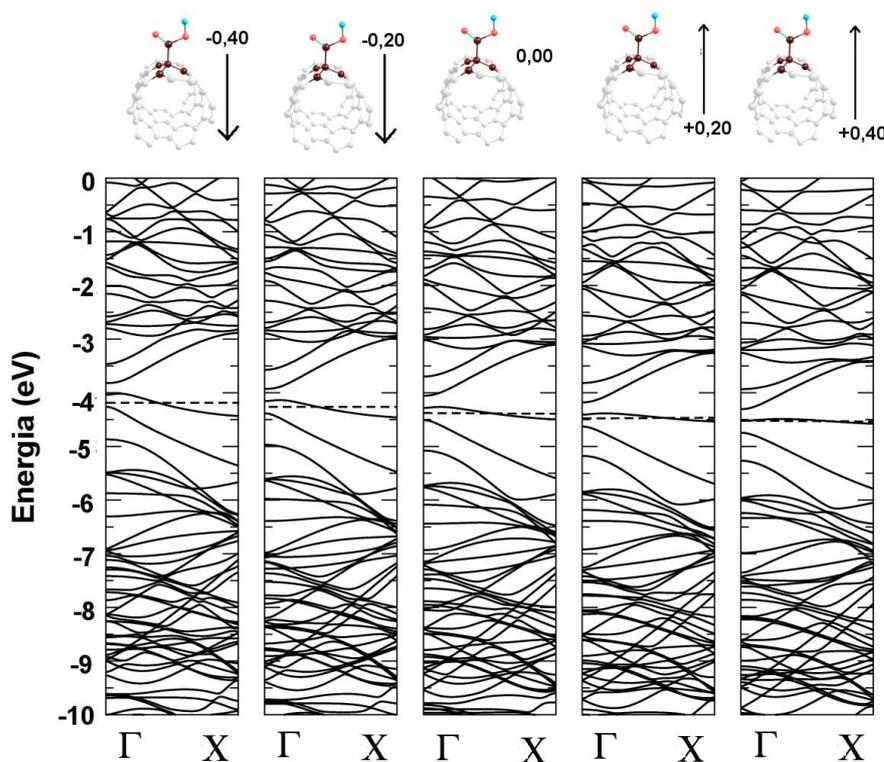


Figura 5.17: Bandas de energia para SWCNT (5,5) adsorvendo COOH sob a ação de campos elétricos transversais. Os respectivos níveis de Fermi são indicados pelas linhas tracejadas.

Observamos que mesmo para campo elétrico nulo, o nível de defeito apresenta uma larga dispersão, de modo que o único *gap* nas imediações do nível de Fermi ocorre entre este nível e o fundo da banda de condução (linha preta na Figura 5.18, a +0,23 eV em relação ao nível de Fermi). Para campos negativos, observa-se uma redução da densidade de estados na região, com um subsequente alargamento da dispersão do nível de defeito, vindo ocorrer um *gap* em +0,31 eV em relação ao nível de Fermi (linha vermelha), enquanto para campos positivos, o padrão é uma redução da dispersão do nível de defeito, com um pico na DOS e o aparecimento de *gaps* entre este nível e as bandas de valência (em -0,14 eV em relação ao nível de Fermi) e de condução (+0,11 eV do nível de Fermi). Tal como observado para nanotubos (8,0), estes efeitos certamente podem se refletir em outras propriedades do sistema e podem possibilitar o desenvolvimento de dispositivos para fins específicos.

Os efeitos dos campos elétricos sobre a distribuição de carga e polarização do sistema são analisados a seguir. Na Tabela 5.3 apresentamos a variação da população de Mulliken sobre o COOH e o momento de dipolo elétrico do sistema em função do campo aplicado. Observamos que os campos elétricos induzem deslocamentos de carga no sentido contrário ao do campo aplicado, levando à polarização elétrica do nanotubo. Estes deslocamentos de carga são ligeiramente inferiores ao observado para nanotubos (8,0) adsorvendo COOH (*vide* Tabela 5.2), o que tem reflexo sobre os momentos de dipolo elétrico, que são em média 10–15% menores que o correspondente para o nanotubo (8,0). Na Figura 5.19 apresentamos a  $\Delta\rho$  do sistema, onde observa-se os correspondentes deslocamentos de carga, que se acumulam em extremidades opostas do nanotubo, levando à polarização descrita anteriormente.

Apesar dos momentos de dipolo para nanotubos (5,5) adsorvendo COOH serem menores que o observado para nanotubos (8,0) nas mesmas condições, as alterações induzidas nas bandas de energia e na densidade de estados possibilitam projetar aplicações semelhantes às discutidas anteriormente, demandando, entretanto, os mesmos estudos complementares, especialmente no que diz respeito às propriedades de transporte e condutividade elétrica.

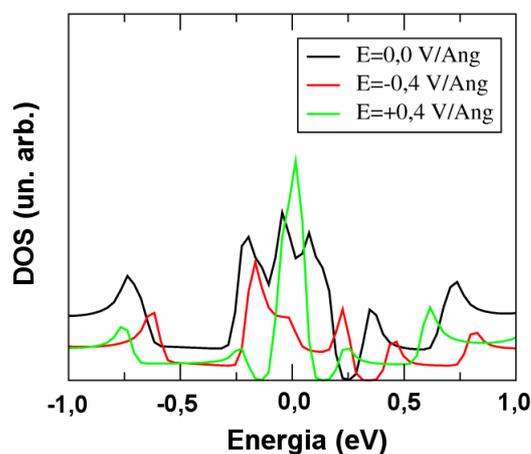


Figura 5.18: Densidade de estados para SWCNT (5,5) adsorvendo COOH em função do campo elétrico aplicado. Os respectivos níveis de Fermi foram deslocados para o zero da escala de energia.

Tabela 5.3:  $\Delta q$  sobre o COOH para SWCNT (5,5) adsorvendo COOH sob ação de campos elétricos transversais e momentos de dipolo do sistema. A variação de carga é calculada em relação à carga do COOH para campo nulo.

<b>Campo aplicado (V/Å)</b>	<b><math>\Delta q</math> sobre COOH (<math>e^-</math>)</b>	<b>Momento de dipolo elétrico (u. a.)</b>
-0,40	+0,08	-4,53
-0,20	+0,04	-2,39
0,00	0,00	-0,34
0,20	-0,04	1,83
0,40	-0,08	4,01

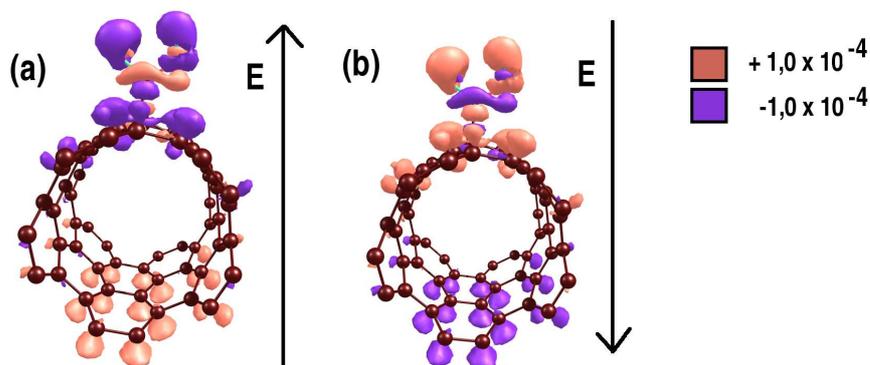


Figura 5.19:  $\Delta\rho$  de SWCNT (5,5) adsorvendo COOH sob ação de campos elétricos de intensidades (a)  $+0,05 \text{ V/\AA}$  e (b)  $-0,05 \text{ V/\AA}$ . As superfícies são dadas em unidades de  $e^-/\text{\AA}^3$ .

### 5.5 Nanotubos (8,0) dopados com Si

Os efeitos sobre as propriedades eletrônicas e as potenciais aplicações decorrentes da dopagem substitucional têm sido estudadas e são conhecidas há alguns anos [88, 89]. A possibilidade de se utilizar o Si como centro reativo para adicionar outras moléculas e substâncias aos nanotubos faz deste sistema uma escolha interessante para estudos de funcionalização, como as descritas neste trabalho, e pelas razões descritas nas Seções anteriores, conhecer a resposta deste sistema aos campos elétricos adquire importância. Utilizando-se da descrição feita deste sistema no Capítulo 4 desta Tese, estudamos suas propriedades eletrônicas e estruturais.

Para realizar a simulação de um SWCNT (8,0) dopados com Si (Si-SWCNT) sob a ação de campos elétricos utilizamos uma célula unitária composta de 63 átomos de C e um átomo de Si em uma caixa de dimensões  $20 \times 20 \times 8,52 \text{ \AA}^3$ , na qual simulamos campos elétricos transversais com intensidades na faixa  $0,01\text{--}0,4 \text{ V/\AA}$ .

Observamos apenas pequenas modificações na estrutura atômica do sistema, com comprimentos de ligação Si-C diminuindo menos de  $0,01 \text{ \AA}$  em média em relação à estrutura mais estável onde não são aplicados campos, conforme apresentado na Figura 5.20; não são observadas distorções e outros efeitos sobre os ângulos de ligação.

Na Figura 5.21 apresentamos as correspondentes bandas de energia. Observamos a ocorrência de um nível desocupado acima do nível de Fermi (nível de defeito) com uma dispersão da ordem de  $0,5 \text{ eV}$ , que pode ser atribuído à hibridização de orbi-

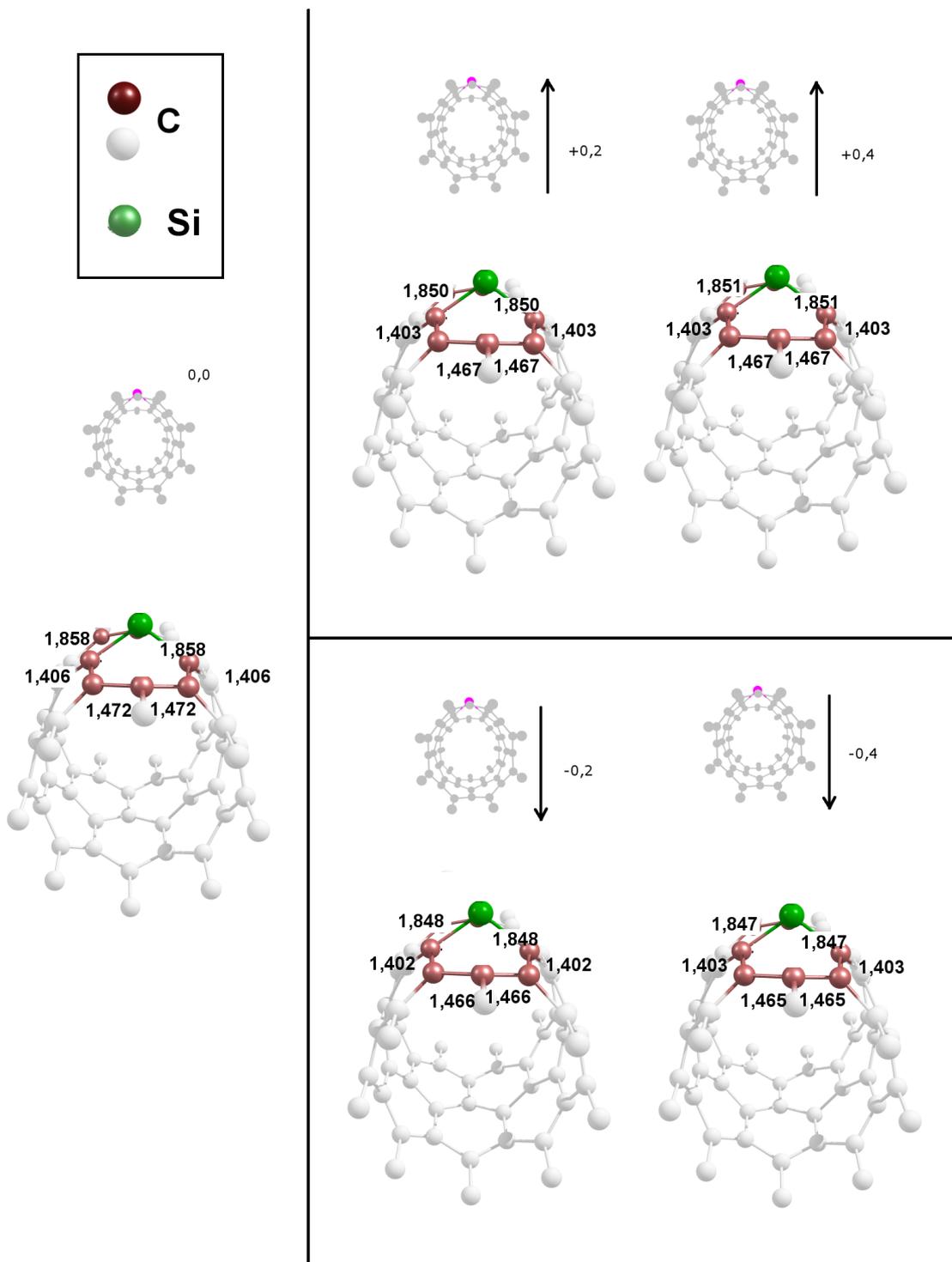


Figura 5.20: Estrutura final para Si-SWCNT (8,0) sob a ação de campos elétricos transversais. Todos os comprimentos de ligação estão em unidades de Å e intensidade dos campos, em V/Å.

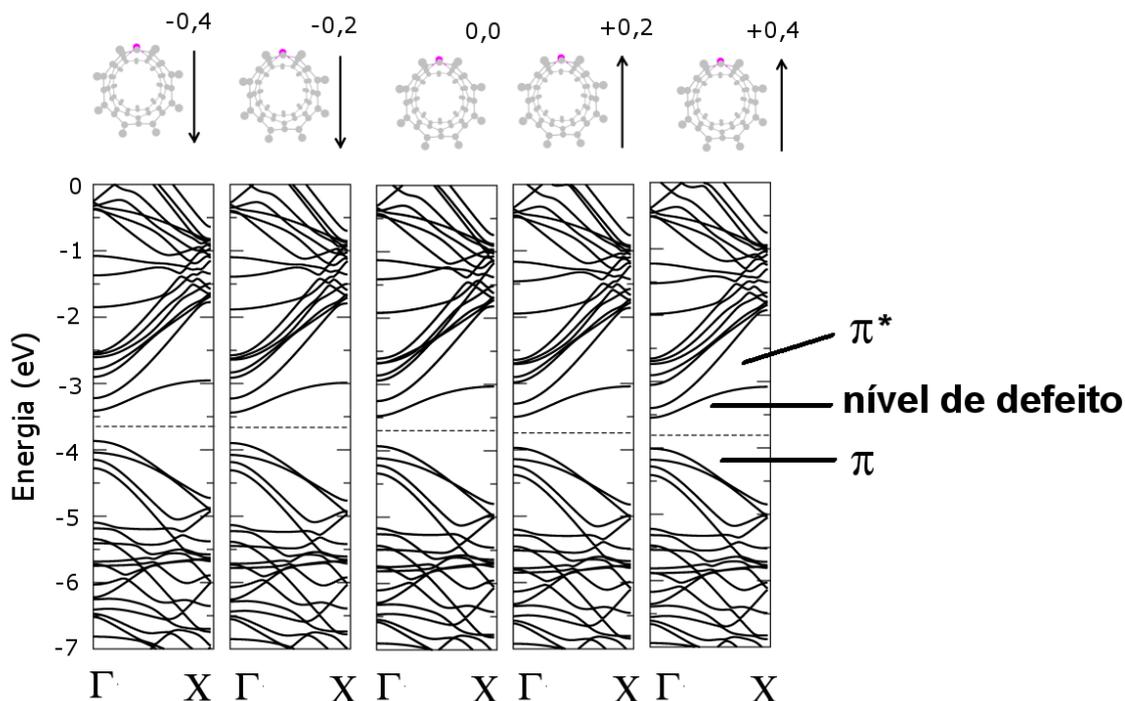


Figura 5.21: Bandas de energia para Si-SWCNT sob a ação de campos elétricos transversais. O nível de Fermi é indicado pela linha tracejada.

tais do Si e seus carbonos vizinhos, conforme discutido no Capítulo anterior e indicado na Figura 4.8(d). O padrão das bandas se mantém invariável aos campos alicados, alterando-se, no entanto, o valor absoluto de energia. De fato, observa-se um deslocamento das bandas de acordo com a intensidade e a direção do campo aplicado, no sentido mais negativo de energia para campos positivos e crescente para campos negativos. Para determinar a relação entre o deslocamento de bandas com o campo aplicado, mostramos na Figura 5.22 o valor da energia no ponto  $\Gamma$  dos níveis de defeito e  $\pi^*$  em função do campo aplicado.

A variação linear no valor da energia no ponto  $\Gamma$  do nível de defeito é resultado da interação do campo sobre os orbitais do nanotubo, que não modifica a simetria do potencial sentido pelos elétrons e, conseqüentemente, não modifica a simetria das funções de onda que os representam. Deste modo, o principal efeito que os campos elétricos induzem é uma alteração linear nos auto-valores de energia do sistema, que é diretamente proporcional à intensidade do campo aplicado. Observamos, entretanto, um deslocamento da sub-banda  $\pi^*$  em direção ao centro do *gap*, diminuindo a

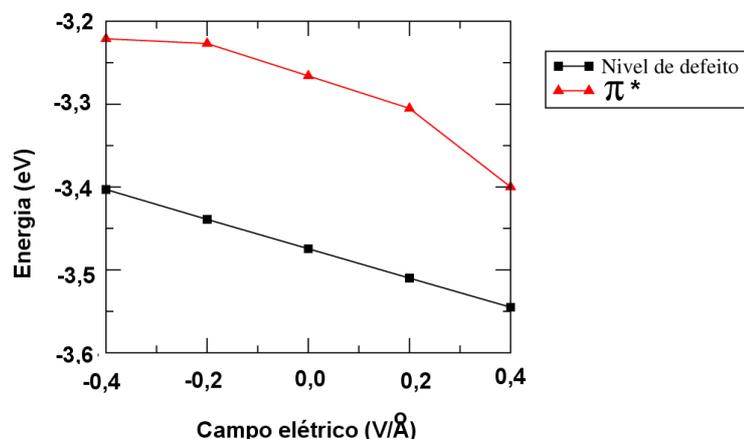


Figura 5.22: Energia no ponto  $\Gamma$  do nível de defeito e da sub-banda  $\pi^*$  de um Si-SWCNT sob a ação de campos elétricos.

diferença de energia entre este nível e o nível de defeito. A referida sub-banda  $\pi^*$  é formada pela interação entre os átomos de C da superfície do nanotubo, e sua resposta ao campo pode ser explicada pelas mesmas razões que apresentamos nos Capítulos anteriores.

Para investigar possíveis alterações nas distribuições de carga eletrônica do sistema, apresentamos na Tabela 5.4 a variação da população de Mulliken sobre o átomo de Si, onde a referência é a carga total do átomo de Si para campo nulo, e os correspondentes momentos de dipolo elétrico do sistema.

Tabela 5.4:  $\Delta q$  sobre o átomo de Si para Si-SWCNT sob ação de campos elétricos transversais e momentos de dipolo do sistema.

Campo aplicado (V/Å)	$\Delta q$ sobre Si ( $e^-$ )	Momento de dipolo elétrico (u. a.)
-0,4	-0,02	-3,39
-0,2	0,00	-1,67
0,0	0,00	0,09
0,2	0,00	1,71
0,4	0,00	3,55

Estes resultados mostram que campos elétricos transversais não provocam alterações substanciais na distribuição de carga eletrônica do sistema. Podemos atri-

buir os resultados acima ao fato do átomo de Si diminuir a mobilidade eletrônica do sistema, uma vez que as ligações Si-C são do tipo  $\sigma$  e, portanto, têm caráter direcional forte. Como resultado, não são observados modificações no *gap* de banda, apesar de podermos observar alterações na banda de condução do sistema, de modo que o principal efeito dos campos elétricos sobre Si-SWCNT é a polarização elétrica do sistema. É interessante notar que a substituição de um átomo de C por um Si diminui a polarização do tubo em resposta aos campos elétricos, em comparação ao SWCNT puro (ver Tabela 5.1).

Na próxima Seção, apresentamos os resultados de Si-SWCNT funcionalizados por COOH sob campos elétricos.

## 5.6 Nanotubos (8,0) dopados com Si funcionalizados por COOH

A realização do estudo de nanotubos (8,0) dopados com Si adsorvendo COOH (COOH/Si-SWCNT) é o próximo passo em relação ao realizado nas Seções anteriores. As alterações nas propriedades eletrônicas resultantes da substituição de um átomo de C por um Si resultam em respostas distintas à aplicação de campos elétricos transversais. Insistindo no interesse em estudar nanotubos funcionalizados sob ação de campos elétricos, propomos este último sistema triplamente modificado pelas técnicas discutidas anteriormente – nanotubos (8,0) dopados com Si, funcionalizados por COOH e sob ação de campos transversais – e analisamos suas propriedades eletrônicas e estruturais. De todos os sistemas analisados anteriormente, este certamente é a configuração de mais difícil construção experimental, porém introduz novos efeitos aos descritos anteriormente, e seu estudo, pelo menos do ponto de vista simulacional, se justifica como uma perspectiva de realização futura.

A simulação de COOH/Si-SWCNT foi feita a partir de uma célula unitária de dimensões  $50 \times 50 \times 8,52 \text{ \AA}^3$  contendo 68 átomos, sendo 64 átomos de C, 1 Si, 1 H e 2 O. A estrutura final completamente relaxada, com a indicação dos valores de alguns comprimentos de ligação, é mostrada na Figura 5.23(a). Observamos que o COOH é adsorvido sobre o Si-SWCNT formando uma ligação de  $1,94 \text{ \AA}$  de comprimento, enquanto outras ligações interatômicas permanecem inalteradas em comprimentos e ângulos.

Na Figura 5.23(b) apresentamos as bandas de energia do sistema, onde pode-

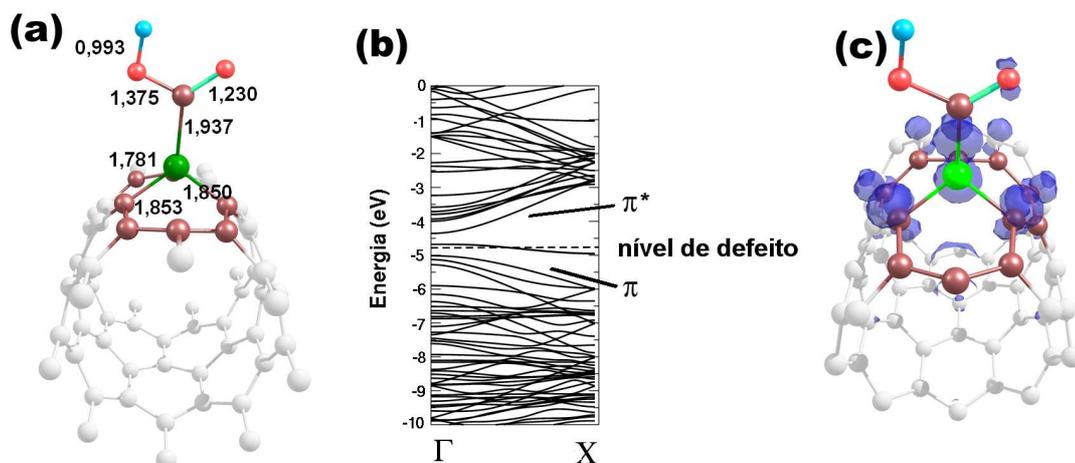


Figura 5.23: (a) Estrutura atômica relaxada para COOH/Si-SWCNT e alguns comprimentos de ligação, (b) estrutura de bandas e (c) LDOS do nível semi-preenchido.

se observar a formação de um nível semi-preenchido com dispersão de 0,26 eV na região do *gap* de banda. Este nível, conforme mostra a isosuperfície da Figura 5.23(c), pode ser atribuído à interação dos orbitais dos átomos de C vizinhos em hibridização com os orbitais da molécula de COOH adsorvida.

Como próxima etapa, simulamos a ação de campos elétricos transversais de intensidades na faixa 0,01–0,40 V/Å sobre COOH/Si-SWCNT, utilizando, para tanto, a mesma célula unitária descrita acima, conforme indicada na Figura 5.24.

O campo elétrico aplicado provoca alterações nos comprimento de ligação no sítio de adsorção do COOH. Observamos um padrão de aumento no comprimento de todas as ligações Si-C para campos positivos, ao passo que as ligações C-O e O-H sofrem uma contração. Para campos negativos, observamos uma contração das ligações Si-C no nanotubo, mas um aumento no comprimento de ligação Si-COOH, bem como nas ligações C-O e O-H, enquanto outras ligações C-C permanecem inalteradas em relação ao sistema onde não são aplicados campos externos.

A influência dos campos elétricos sobre as propriedades eletrônicas do sistema é apresentada a seguir. Na Tabela 5.5 relacionamos a variação na população de Mulliken sobre COOH (tomando como referência a carga total da molécula em campo nulo) e os momentos de dipolo em função do campo elétrico aplicado. Observamos que a ação de campos elétricos provocam deslocamentos de carga da ordem de 0,05-

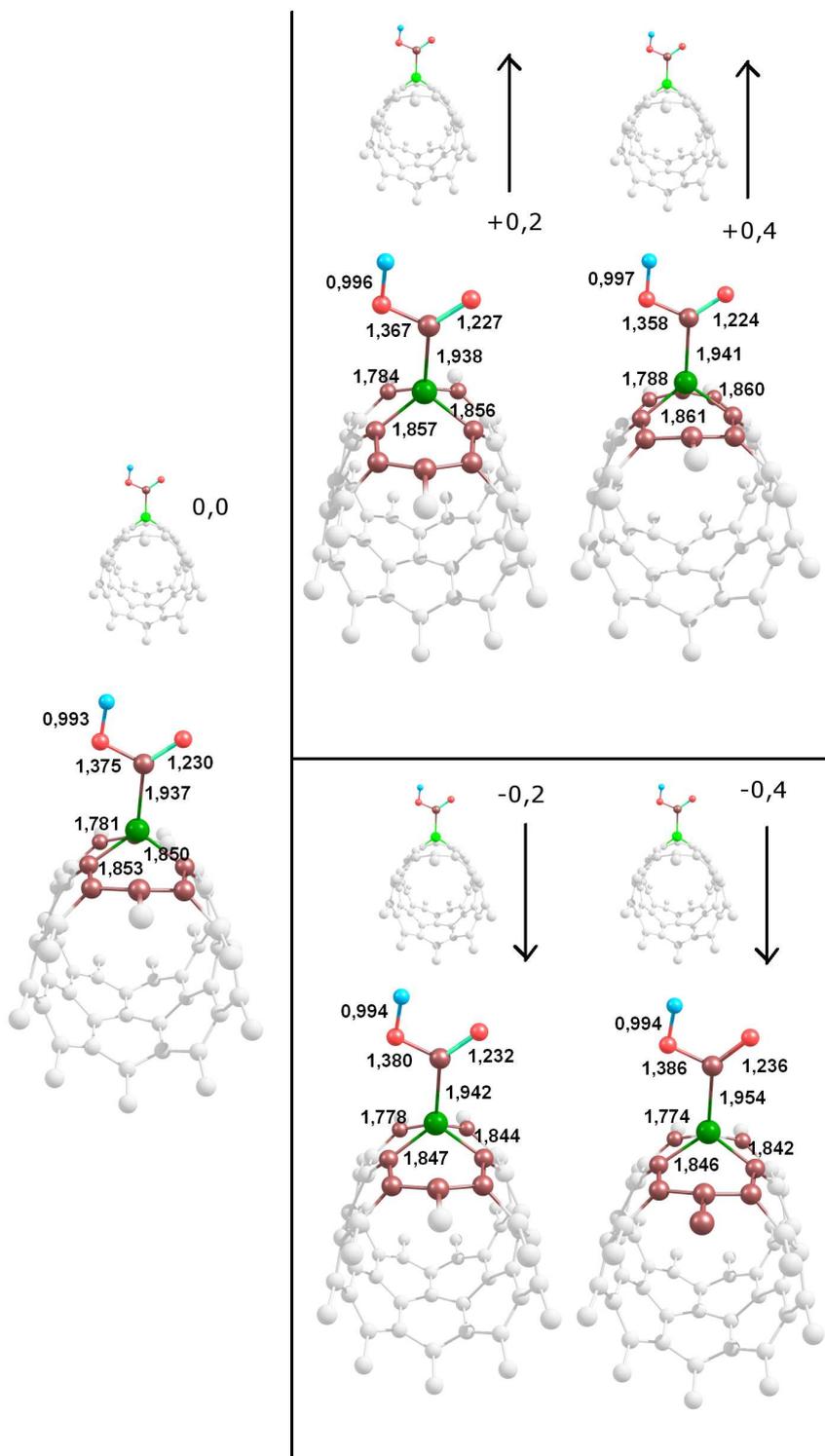


Figura 5.24: Estruturas finais relaxadas para COOH/Si-SWCNT sob ação de campos elétricos transversais. A direção e a intensidade dos campos são indicados.

Tabela 5.5:  $\Delta q$  sobre COOH e momentos de dipolo elétrico do sistema *versus* campo aplicado.

<b>Campo aplicado (V/Å)</b>	<b><math>\Delta q</math> sobre COOH (<math>e^-</math>)</b>	<b>Momentos de dipolo (u. a.)</b>
-0,4	+0,10	-5,59
-0,2	+0,05	-2,93
0,0	0,00	-0,35
+0,2	-0,05	+2,23
+0,4	-0,11	+5,01

0,10  $e^-$  do COOH para o Si-SWCNT e um conseqüente aumento do momento de dipolo elétrico na direção do campo aplicado. Em comparação com o sistema COOH-SWCNT, nota-se um rápido aumento nos valores absolutos de variação de carga e momento de dipolo elétrico (*vide* Tabela 5.2), sem, contudo, alterações significativas nestes valores.

Com o objetivo de avaliar as propriedades eletrônicas deste sistema, mostramos na Figura 5.25 as bandas de energia do sistema sob ação de campos elétricos. Observamos alterações em relação ao caso em que não são aplicados campos, especialmente um efeito de deslocamento nos autovalores de energia, que depende do sentido e da intensidade do campo aplicado. Este deslocamento, contudo, não é uniforme para todas as sub-bandas, tal que a diferença entre as sub-banda  $\pi^*$  e o nível de defeito diminui para campos positivos e aumenta para campos negativos. Observamos, entretanto, uma mudança significativa na dispersão do nível semi-preenchido, que se torna menor para campos mais intensos na direção positiva e maior para campos mais intensos na direção negativa.

Na Figura 5.26 apresentamos a densidade total de estados do sistema. Quando não há campos externos sobre o nanotubo (representado pela linha preta), observa-se um pico na densidade de estados ao nível de Fermi, ocorrendo, porém, um intervalo entre este nível e a próxima sub-banda na banda de condução (+0,17 eV em relação ao nível de Fermi) e uma queda brusca na densidade de estados na região próxima ao topo da banda de valência (-0,19 eV em relação ao nível de Fermi). Para um campo externo de -0,40 V/Å (linha vermelha), observa-se que a densidade de estados é menor no nível de Fermi, porém ocorrendo um pico na região do topo da banda de valência (-0,22 em relação ao nível de Fermi), não ocorrendo nenhum *gap* de banda

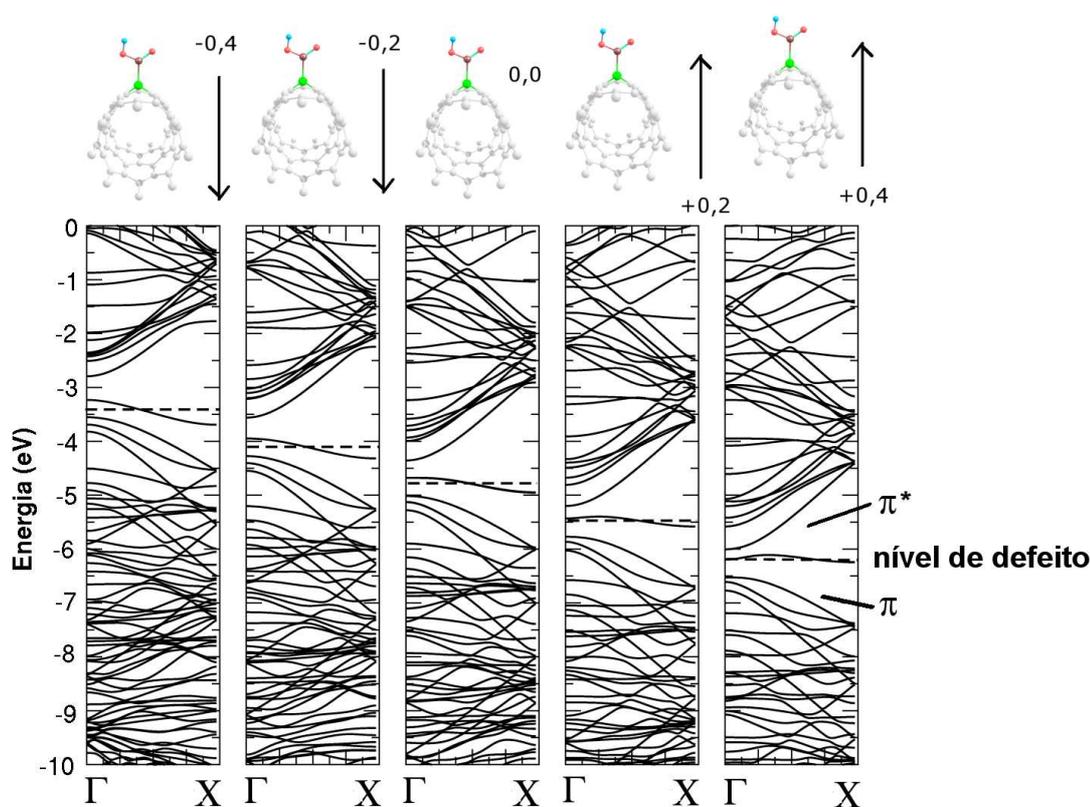


Figura 5.25: Bandas de energia para COOH/Si-SWCNT sob ação de campos elétricos transversais. A direção e a intensidade dos campos são indicados. As respectivas energias de Fermi são representadas pelas linhas tracejadas.

em energias abaixo deste valor, vindo a ocorrer intervalos de energia apenas entre o fundo da banda de condução e o nível de defeito (+0,22 em relação ao nível de Fermi). O último caso, para campos transversais de intensidade +0,40 V/Å (linha verde), observamos o maior pico na DOS dentre os casos apresentados, resultado da menor dispersão deste nível, vindo a ocorrer dois *gaps* ao redor do nível de Fermi (-0,14 eV e +0,07 eV).

Em conclusão, mostramos que campos elétricos transversais provocam alterações pequenas nas configurações estruturais dos sistemas estudados, influenciando fortemente, porém, suas as propriedades eletrônicas. Mostramos que nanotubos de carbono (8,0) têm *gap* de banda afetado pelos campos elétricos, sendo reduzido para campos de intensidade crescente, podendo, inclusive, levar à uma transição semiconductor-metal. Os campos elétricos polarizam os nanotubos (8,0), porém sem deslocamentos de carga entre as regiões do tubo. Nanotubos (5,5), entretanto, mantêm-

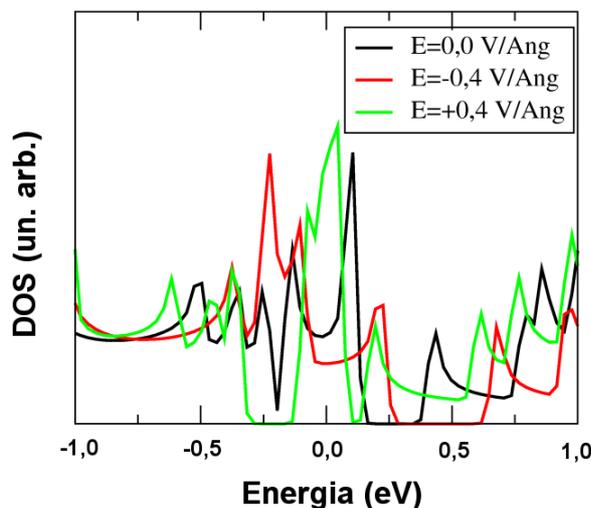


Figura 5.26: Densidades de estado para COOH/Si-SWCNT sob ação de campos elétricos de intensidades nula,  $0,4$  V/Å e  $-0,4$  V/Å. Os respectivos níveis de Fermi foram transladados para o zero da escala.

se metálicos, com poucas modificações em sua densidade de estados. A adsorção de COOH resulta em novos efeitos, com a formação de um nível semi-preenchido na região do *gap* de banda, cuja dispersão varia de acordo com o sentido e a intensidade do campo aplicado. Em todos os sistemas, campos elétricos induzem momentos de dipolo elétrico, cujo módulo depende da intensidade do campo aplicado.

# Capítulo 6

## CONCLUSÕES

O Século XXI vai completando sua primeira década com a idéia firmemente enraizada de que este será o século da nanotecnologia. O grande avanço das técnicas experimentais permite atualmente a observação, identificação e manipulação de estruturas em uma escala inatingível há pouco mais de 20 anos, o que abre possibilidade para a elaboração concreta de novos projetos de materiais e dispositivos que antes pertenciam apenas ao campo da ficção.

A realização destas novas tecnologias, contudo, demanda grandes esforços de pesquisa, uma vez que os materiais utilizados são projetados em escalas submicroscópicas, onde efeitos físicos e químicos de natureza quântica têm influência primordial no resultado final dos produtos, e as técnicas e equipamentos utilizados têm de ser operados e manipulados por equipes com elevado grau de instrução.

Estas mesmas razões contribuem para a consolidação de um caráter multidisciplinar da rotina de pesquisa, de modo que o objeto de estudo desperta o interesse de físicos, químicos, engenheiros, farmacêuticos, biólogos e outros pesquisadores, e compartilham diversos métodos dentro da mesma especialidade, como experimentação e simulação computacional.

Um grande número de aplicações potenciais têm sido propostas para os nanotubos de carbono, e a realização prática com disponibilização em mercado de novos produtos dependem ainda da superação de barreiras maiores ou menores, dependendo do caso estudado. Dentre as possíveis aplicações, encontramos a nanoeletrônica e a biomedicina. Devido ao fato de podermos encontrar nanotubos de carbono semicondutores, a idéia de se utilizá-los para a construção de dispositivos eletrônicos como FET's exige que se compreenda adequadamente o regime de operação

destes dispositivos. A simulação computacional de primeiros princípios nos fornece ferramentas valiosas para conhecer algumas das propriedades destes sistemas.

No decorrer desta Tese, mostramos que as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono podem ser suscetíveis à ação de campos elétricos transversais, como o que se observa na operação de dispositivos como os citados acima. Em estudos realizados com nanotubos de carbono (8,0), mostramos que o *gap* de banda do sistema é dependente da intensidade do campo aplicado, diminuindo de modo não uniforme à medida que a intensidade do campo elétrico aumenta. Testamos a variação do *gap* de banda de um nanotubo semicondutor de raio maior – (25,0) – e observamos que esta ocorre a uma taxa muito maior que o observado para os nanotubos (8,0). De fato, para campos de baixa intensidade ocorre uma transição semicondutor-metal para os nanotubos (25,0), enquanto o *gap* de banda sofre apenas uma redução mesmo para campos muito intensos, demonstrando que a resposta aos campos elétricos de nanotubos semicondutores é dependente do raio do nanotubo. Observamos efeitos distintos em nanotubos metálicos, como os (5,5) estudados neste trabalho. A ação dos campos elétricos transversais não modifica o cruzamento de bandas no nível de Fermi nem provoca alterações significativas nas correspondentes densidades de estado. Tanto para nanotubos semicondutores como metálicos, entretanto, observa-se um efeito de polarização elétrica, com a formação de momentos de dipolo elétrico cujo módulo depende diretamente da intensidade do campo aplicado. Observamos mudanças na população eletrônica dos nanotubos (5,5), com a formação de carga nas regiões opostas da superfície na direção do campo aplicado, enquanto nos nanotubos (8,0) observamos apenas a polarização dos orbitais atômicos, sem formação de carga líquida.

Estudamos a ação de campos elétricos transversais sobre nanotubos de carbono funcionalizados por ácido carboxílico. A funcionalização através deste grupo funcional é uma das mais comuns, podendo ser realizada através da ação de ácidos fortes sobre os nanotubos, que deixam a carboxila como resíduo na superfície dos nanotubos. Nanotubos funcionalizados desta maneira permitem a interação com moléculas orgânicas, formando estruturas estáveis através de ligações covalentes entre os constituintes. A interação destas substâncias com nanotubos de carbono modificam suas propriedades eletrônicas, como observamos neste trabalho com a simulação de na-

notubos de carbono (8,0) e (5,5) interagindo com ácido carboxílico, ocorrendo, em ambos os casos, a formação de um nível semipreenchido na região do *gap* de banda. Campos elétricos transversais modificam a estrutura eletrônica destes sistemas. Em nanotubos (8,0) e (5,5), observamos a ocorrência de uma polarização elétrica, com a formação de carga líquida nas regiões opostas do nanotubo, na direção do campo elétrico aplicado. A presença do ácido carboxílico aumenta o momento de dipolo elétrico do sistema para o mesmo campo aplicado, em comparação aos sistemas sem a carboxila. Este fato pode ser atribuído às mudanças observadas na população eletrônica do sistema, com a formação de cargas líquidas na superfície devido à maior mobilidade eletrônica do sistema. Estudamos a ação de campos elétricos transversais sobre nanotubos de carbono dopados com Si e observamos uma redução no momento de dipolo elétrico do sistema, além de não haver formação de carga líquida em regiões do nanotubo, indicando que a presença do átomo Si diminui severamente a mobilidade eletrônica do sistema, reduzindo os efeitos de campos externos. A funcionalização de nanotubos de carbono dopados com Si, entretanto, modifica profundamente a resposta aos campos elétricos, de modo que observamos um momento de dipolo elétrico bastante pronunciado em relação aos outros sistemas.

Em todos os sistemas funcionalizados com ácido carboxílico observamos que a ação de campos elétricos transversais modifica a dispersão do nível de defeito, provocando um alargamento do nível para campos negativos e o efeito oposto para campos positivos. Este efeito tem consequências sobre a densidade de estados ao nível de Fermi, o que, por sua vez, pode ter resultados sobre outras propriedades mensuráveis, como a condutividade elétrica do sistema, o que permitiria a elaboração de dispositivos capazes de reconhecer a substância agregada ao nanotubo a partir da “assinatura” construída a partir da variação da condutividade com o campo elétrico aplicado.

Estes resultados colocam a aplicação de campos elétricos transversais sobre nanotubos de carbono puros e funcionalizados como um possível caminho para a realização de uma série de dispositivos: a polarização dos nanotubos pelos campos elétricos pode ser útil para a elaboração de um sistema de filtragem de moléculas polares; além disso, as variações na densidade de estados ao nível de Fermi em função do campo aplicado podem ser empregadas para desenvolver um dispositivo

para detecção de substâncias, como DNA e aminoácidos.

Em particular para a aplicação em detectores, seria fundamental conhecer as variações da condutividade elétrica destes sistemas sob ação de campos elétricos transversais. Este desafio, entretanto, exige o emprego de técnicas de simulação distintas das utilizadas nesta Tese, de modo que esse estudo se coloca como perspectiva futura para complementação deste trabalho.

## Referências Bibliográficas

- [1] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, nov 1991.
- [2] KROTO, H. W. *et al.* C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162-163, nov 1985.
- [3] IJIMA, S. e ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 603-605, jun 1993.
- [4] BETHUNE, D. S. *et al.* Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 605-607, jun 1993.
- [5] EBBESEN, T. W. e AJAYAN, P. M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. **Nature**, v. 358, n. 6383, p. 220-222, jul 1992.
- [6] AJAYAN, P. M. e IJIMA, S. Capillarity-induced filling of carbon nanotubes. **Nature**, v. 361, n. 6410, p. 333-334, jan 1993.
- [7] DUJARDIN E. *et al.* Capillarity and Wetting of Carbon Nanotubes. **Science**, v. 265. n. 5180, pp. 1850-1852, set 1994.
- [8] RUOFF, R. S. *et al.* Radial deformation of carbon nanotubes by van der Waals forces. **Nature**, v. 363, n. 6437, pp. 514-516, ago 1993.
- [9] STEPHAN O. *et al.* Doping Graphitic and Carbon Nanotube Structures with Boron and Nitrogen. **Science**, v. 266. n. 5191, pp. 1683-1685, dez 1994.
- [10] MINTMIRE, J. W.; DUNLAP, B. I. e WHITE, C. T. Are fullerene tubules metallic? **Phys. Rev. Lett.**, v. 68, n. 5, pp. 631-634, fev 1992.
- [11] HAMADA, N; SAWADA, S. e OSHIYAMA, A. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. **Phys. Rev. Lett.**, v. 68, n. 10, pp. 1579-1581, mar 1992.

- [12] SAITO, R. *et al.* Electronic structure of chiral graphene tubules. **Appl. Phys. Lett.**, v. 60, n. 18, pp. 2204-2206, mai 1992.
- [13] SAITO, R. *et al.* Electronic structure of graphene tubules based on C<sub>60</sub>. **Phys. Rev. Lett.**, v. 46, n. 3, pp. 1804-1811, jul 1992.
- [14] BLASE, X. *et al.* Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubes. **Phys. Rev. Lett.**, v. 72, n. 12, pp. 1878-1881, mar 1994.
- [15] NATURE PUBLISHING GROUP. Top five in Physics. **Nature**, v. 441, n. 7091, pp. 265-265, mai 2006.
- [16] THOMSON SCIENTIFIC. Web of Science. Disponível em: <<http://portal.isiknowledge.com/portal.cgi?DestApp=WOS&Func=Frame>>. Acesso em 26 jan 2007.
- [17] BAUGHMAN, R. H. *et al.* Carbon Nanotube Actuators. **Science**, v. 284, n. 5418, pp. 1340-1344, mai 1999.
- [18] EBRON, V. H. *et al.* Fuel-Powered Artificial Muscles. **Science**, v. 311, n. 5767, pp. 1580-1583, mar 2006. v. 9, n. 10, pp. 46-54, out 2006.
- [19] SRIVASTAVA, A. *et al.* Carbon nanotube filters. **Nature Materials**, v. 3, n. 9, pp. 610-614, set 2004.
- [20] HOLT, J. K. *et al.* Fast Mass Transport Through Sub-2-Nanometer Carbon Nanotubes. **Science**, v. 312, n. 5776, pp. 1034-1037, mai 2006.
- [21] FENNIMORE, A. M. *et al.* Rotational actuators based on carbon nanotubes. **Nature**, v. 424, n. 6947, pp. 408-410, jul 2003.
- [22] PENG, H. B. *et al.* Ultrahigh Frequency Nanotube Resonators. **Phys. Rev. Lett.**, v. 97, n. 8, pp. 087203-0872063, ago 2006.
- [23] TANS, S. J.; VERSCHUEREN, A. R. M. e DEKKER, C. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. **Nature**, v. 393, n. 6680, pp. 49-52, mai 1998.

- [24] MARTEL, R. *et al.* Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. **Appl. Phys. Lett.**, v. 73, n. 17, pp. 2447-2449, ago 1998.
- [25] ZHOU, C. *et al.* Electrical measurements of individual semiconducting single-walled carbon nanotubes of various diameters, **Appl. Phys. Lett.**, v. 76, n. 12, pp. 1597-1599, jan 2000.
- [26] AVOURIS, P. e CHEN, J. Nanotube electronics and optoelectronics. **Materials Today**, v. 6, n. 9, pp. 46-54, set 2006.
- [27] PARK, J.-Y. Carbon nanotube field-effect transistor with a carbon nanotube gate electrode. **Nanotechnology**, v. 18, n. 9, pp. 095202-095204, jan 2007.
- [28] KHOO, K. H.; MAZZONI, M. S. C. e LOUIE, S. G. Tuning the electronic properties of boron nitride nanotubes with transverse electric fields: A giant Stark effect. **Phys. Rev. B**, v. 69, n. 20, pp. 201401-201404, mai 2004.
- [29] ISHIGAMI, M *et al.* Observation of the Giant Stark Effect in Boron-Nitride Nanotubes. **Phys. Rev. Lett.**, v. 94, n. 5, pp. 056804-056807, fev. 2005.
- [30] CHEN, C.-W.; LEE, M.-H. e CLARK, S. J. Band gap modification of single-walled carbon nanotube and boron nitride nanotube under a transverse electric field. **Nanotechnology**, v. 15, n. 12, pp. 1837-1843, nov 2004.
- [31] PACHECO, M. *et al.* Optical properties of carbon nanotubes under external electric fields. **Braz. J. Phys.**, v. 36, n. 2A, pp. 440-442, jun 2006.
- [32] ROCHA, C. G. *et al.* Carbon nanotube tori under external fields. **Phys. Rev. B**, v. 70, n. 23, pp. 233402-233405, dez 2004.
- [33] TIEN, L.-G. *et al.* Band-gap modification of defective carbon nanotubes under a transverse electric field. **Phys. Rev. B**, v. 72, n. 24, pp. 245417-245422, dez 2005.
- [34] LI, Y. *et al.* Electronic response and bandstructure modulation of carbon nanotubes in a transverse electrical field. **Nano Lett.**, v. 3, n. 2, pp. 183-187, nov 2002.
- [35] O'KEEFFE, J.; WEI, C. e CHO, K. Bandstructure modulation for carbon nanotubes in a uniform electric field. **App. Phys. Lett.**, v. 80, n. 4, pp. 676-678, out 2001.

- [36] KIM, Y.-H. e CHANG, K. J. Subband mixing rules in circumferentially perturbed carbon nanotubes: Effects of transverse electric fields. **Phys. Rev. B**, v. 64, n. 153404-153407, set 2001.
- [37] ZHOU, X.; CHEN, H. e ZHONG-CAN, O.-Y. Can electric fields induced energy gaps in metallic carbon nanotubes? **J. Phys: Condens. Matter**, v. 13, n. 27, pp. L635-L640, jul 2001.
- [38] CHEN, R. B *et al.* Electronic and optical properties of finite carbon nanotubes in an electric field. **Nanotechnology**, v. 18, n. 7, pp. 075704-075710, jan 2007.
- [39] CHEN, C. *et al.* Electronic properties of capped, finite-length armchair nanotubes in an electric field. **J. Chem. Phys. B**, v. 110, n. 25, pp. 12384-12387, mar 2006.
- [40] ZHANG, Z. Y. *et al.* Doping-free fabrication of carbon nanotube based ballistic CMOS devices and circuits. **Nano Lett.**, v. 7, n. 12, pp. 3603-3607, dez 2007.
- [41] ZAVODCHIKOVA, M. Y. *et al.* Fabrication of carbon nanotube-based field-effect transistors for studies of their memory effects. **Phys. Stat. Sol. B**, v. 244, n. 11, pp. 4188-4192, nov 2007.
- [42] JENSEN, K. *et al.* Nanotube radio. **Nano Lett.**, v. 7, n. 11, pp. 3508-3511, nov 2007.
- [43] YUAN, S. *et al.* Hysteretic transfer characteristics of double-walled and single-walled carbon nanotube field-effect transistors. **Appl. Phys. Lett.**, v. 91, n. 14, pp. 143118-143120, out 2007.
- [44] AVOURIS P.; CHEN Z. H. e PEREBEINOS V. Carbon-based electronics. **Nature Nanotechnology**, v. 2, n. 10, pp. 605-615, out 2007.
- [45] TANG, Y. *et al.* Operation of single-walled carbon nanotube as a radio-frequency single-electron transistor. **Nanotechnology**, v. 18, n. 44, pp. 445203-445207, nov 2007.
- [46] PENG, N. *et al.* Current instability of carbon nanotube field effect transistors. **Nanotechnology**, v. 18, n. 42, pp. 424035-424039, out 2007.

- [47] CHEN, C. *et al.* Fabrication and characterization of the performance of multi-channel carbon-nanotube field-effect transistors. **Phys. Lett. A**, v. 366, n. 4-5, pp. 474-479, jul 2007.
- [48] WANG, S. D. e GRIFONI M. Schottky-barrier double-walled carbon-nanotube field-effect transistors. **Phys. Rev. B**, v. 76, n. 3, pp. 033413-033416, jul 2007.
- [49] DILLON, A. C. *et al.* Hydrogen storage in carbon single-wall nanotubes. In: Proceeding of the 2002 US DOE hydrogen program review, NREL/CP-610-32405, 2002.
- [50] MU, S.-C. *et al.* Hydrogen storage in carbon nanotubes modified by microwave plasma etching and Pd decoration. **Carbon**, v. 44, n. 4, pp. 762-767, abr 2006.
- [51] KAM, N. W. S. *et al.* Carbon nanotubes as multifunctional biological transporters and near-infrared agents for selective cancer cell destruction. **PNAS**, v. 102, n. 33, 11600-11605, ago 2005.
- [52] KAM, N. W. S. *et al.* Carbon Nanotubes as Intracellular Transporters for Proteins and DNA: An Investigation of the Uptake Mechanism and Pathway. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 4, pp. 577-581, dez 2005.
- [53] YANG, W. *et al.* Carbon nanotubes for biological and biomedical applications. **Nanotechnology**, v. 18, n. 41, pp. 412001-412012, set 2007.
- [54] YANG, W. R. *et al.* Single-walled carbon nanotubes with DNA recognition. **Chem Phys. Lett.**, v. 443, n. 4-6, pp. 169-172, ago 2007.
- [55] YU, X. *et al.* Carbon Nanotube Amplification Strategies for Highly Sensitive Immunodetection of Cancer Biomarkers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 128, n. 34, pp. 11199-11205, ago 2006.
- [56] VELOSO, M. V. *et al.* Ab initio study of covalently functionalized carbon nanotubes. **Chem. Phys. Lett.**, v. 430, n. 1-3, pp. 71-74, ago 2006.
- [57] BIANCO, A. *et al.* Biomedical applications of functionalised carbon nanotubes. **Chem. Comm.**, v. 2005, n. 5, pp. 571-577, dez 2004.

- [58] ZHAO, J. *et al.* Electronic Properties of Carbon Nanotubes with Covalent Sidewall Functionalization. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, n. 14, pp. 4227-4230, mar 2004.
- [59] BESTEMAN, K. *et al.* Enzyme-Coated Carbon Nanotubes as Single-Molecule Biosensors. **Nano Lett.**, v. 3, n. 6, pp. 727-730, mai 2003.
- [60] CHEN, R. J. *et al.* Noncovalent functionalization of carbon nanotubes for highly specific electronic biosensors. **PNAS**, v. 100, n. 9, pp. 4984-4989, abr 2003.
- [61] STAR, A. *et al.* Electronic Detection of Specific Protein Binding Using Nanotube FET Devices. **Nano Lett.**, v. 3, n. 4, pp. 459-463, mar 2003.
- [62] BOUSAAD, S. *et al.* In situ detection of cytochrome adsorption with single walled carbon nanotube device. **Chem. Comm.**, v. 2003, n. 13, pp. 1502-1503, mai 2003.
- [63] AJAYAN, P. M. e EBBESEN, T. W. Nanometre-size tubes of carbon, **Rep. Prog. Phys**, v. 60, pp. 1025-1062, mai 1997.
- [64] SAITO, R.; DRESSELHAUS, G. e DRESSELHAUS, M. S. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. Londres: Imperial College Press, 1998. 259 p.
- [65] HARRIS, P. J. F. **Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century**: Cambridge University Press, 1999. 279 p.
- [66] DELANEY, P. *et al.* Broken symmetry and pseudogaps in ropes of carbon nanotubes. **Nature**, v. 391, n. 6666, pp. 466-468, jan 1998.
- [67] DELANEY, P. *et al.* Broken symmetry and pseudogaps in ropes of carbon nanotubes. **Phys. Rev. B**, v. 60, n. 11, pp. 7899-7904, fev 1999.
- [68] OUYANG, M. *et al.* Energy gaps in "metallic" single-walled carbon nanotubes. **Science**, v. 292, n. 5517, pp. 702-705, abr 2001.
- [69] HOHENBERG, P. e KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas, **Phys. Rev.**, v. 136, n. 3B, pp. B864-B871, nov 1964.
- [70] PARR, R. G. e YANG, W. **Density-functional theory of atoms and molecules**. Nova Iorque: Oxford University Press, 1989. 333 p.

- [71] KOHN, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter – wave functions and density functionals, **Rev. Mod. Phys.**, v. 71, n. 5, pp. 1253-1266, out 1998.
- [72] CEPERLEY, D. M. e ALDER, B. J., Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, **Phys. Rev. Lett.**, v. 45, n. 7, pp. 566-569, ago 1980.
- [73] ZIESCHE, P., KURTH, S. e PERDEW, J. P., Density Functionals from LDA to GGA, **Comp. Mat. Sci.** v. 11, n. 2, pp. 122-127, abr 1998.
- [74] PERDEW, J. P., BURKE, K. e ERNZERHOF, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple, **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, n. 18, pp. 3865-3868, out 1996.
- [75] ASHCROFT, N. W. e MERMIN, N. D. **Solid State Physics**: Thomson Learning, 1976. 826 p.
- [76] SZABO, A. e OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry**: Introduction to Advanced Electronic Structure: Macmillan Publishing Co., 1982. 446 p.
- [77] HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M. e CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. **Phys. Rev. Lett.**, v. 43, n. 20, pp. 1494-1497, nov 1979.
- [78] TROULLIER, N. e MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Phys. Rev. B**, v. 43, n. 3, pp. 1993-2006, jan 1991.
- [79] KLEINMAN, L. e BYLANDER, D. M. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. **Phys. Rev. Lett.**, v. 48, n. 20, pp. 1425-1428, mai 1982.
- [80] JUNQUERA, J. *et al.* Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. **Phys. Rev. B**, v. 64, n. 23, pp. 235111-235119, nov 2001.
- [81] SANKEY, O. F. e 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, pp. 3979-3995, ago 1999.
- [82] ARTACHO, E. *et al.* Linear-Scaling ab-initio Calculations for Large and Complex Systems. **Phys. Stat. Sol. B**, v. 215, n. 1, pp. 809-817, set 1999.
- [83] CHADI, D. J. e COHEN, M. L. Special Points in the Brillouin Zone. **Phys. Rev. B**, v. 8, n. 12, pp. 5747-5753, dez 1973.

- [84] MONKHORST, H. J. e PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Phys. Rev. B**, v. 13, n. 12, pp. 5188-5192, jun 1976.
- [85] SOLER, J. M. *et al.* The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 14, n. 11, pp. 2745-2779, mar 2002.
- [86] KOHN, W. e SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev.**, v. 140, n. 4A, pp. A1133-A1138, nov 1965.
- [87] LOUIE, S. G.; FROYEN, S. e COHEN, M. L. Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations. **Phys. Rev. B**, v. 26, n. 4, pp. 1738-1742, ago 1982.
- [88] FAGAN, S. B. *et al.* Functionalization of carbon nanotubes through the chemical binding of atoms and molecules, **Phys. Rev. B**, v. 67, n. 3, pp. 033405-033408, jan 2003.
- [89] FAGAN, S. B. *et al.* Energetics and structural properties of adsorbed atoms and molecules on silicon-doped carbon nanotubes. **Mater. Charac.**, v. 50, n. 2-3, pp. 183-187, jun 2003.
- [90] DA SILVA, L. B. *et al.* Silicon adsorption in defective carbon nanotubes: a first principles study. **Nanotechnology**, v. 19, n. 16, pp. 4088-4091, ago 2006.
- [91] DA SILVA, L. B. **Estudo de primeiros princípios da interação de monóxido de carbono com nanotubos de carbono semicondutores**. 2004. 68 ff. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2004.
- [92] DA SILVA, L. B., FAGAN, S. B. e MOTA, R. Ab Initio Study of Deformed Carbon Nanotube Sensors for Carbon Monoxide Molecules. **Nano Lett.**, v. 4, n. 1, pp. 65-67, jan 2004.
- [93] NIYOGI, S. *et al.* Chemistry of single-walled carbon nanotubes. **Acc. Chem. Res.**, v. 35, n. 12, pp. 1105-1113, abr 2002.
- [94] KLEINERT, J. *et al.* Trapping of Ultracold Polar Molecules with a Thin-Wire Electrostatic Trap. **Phys. Rev. Lett.**, v. 99, n. 14, pp. 143002-143005, out 2007.

## **ANEXOS**

# Ab Initio Study of SO<sub>2</sub> Molecules Interacting with Pristine and Transition Metal Covered Fullerenes as a Possible Route for Nanofilters

L. B. da Silva,<sup>†</sup> Solange B. Fagan,<sup>\*‡</sup> R. Mota,<sup>†,§</sup> and A. Fazzio<sup>||,⊥</sup>

*Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil, Área de Ciências Naturais e Tecnológicas, Centro Universitário Franciscano, 97010-032, Santa Maria, RS, Brazil, International Centre for Condensed Matter Physics, Universidade de Brasília, 70919-970, Brasília-DF, Brazil, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, 05315-970, São Paulo, SP, Brazil, and Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, 09210-170, Santo André, SP, Brazil*

Received: September 10, 2007; In Final Form: February 25, 2008

In this work, a systematic study of SO<sub>2</sub> molecules interacting with pristine and transition metal (TM) covered C<sub>60</sub> is presented by means of first principles calculations. It is observed that the SO<sub>2</sub> molecule interacts weakly with the pristine C<sub>60</sub> fullerene, although the resulting interaction is largely increased when the C<sub>60</sub> structure is covered with Fe, Mn, or Ti atoms and the SO<sub>2</sub> molecules are bounded through the TM atoms. The number of bounded SO<sub>2</sub> molecules per TM atoms, in addition to the elevated binding energies per molecules, allows us to conclude that such composites can be used as a template for efficient devices to remove SO<sub>2</sub> molecules or, alternatively, as SO<sub>2</sub> gas sensor.

## Introduction

Sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) is a pollutant originated from the combustion of sulfur composites accessible in many industrial process and fossil fuels. Once in the atmosphere, it combines in a two-step reaction with oxygen and water resulting in sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), what in precipitation causes acid rain. The acid precipitation is responsible for harm to the environment and the human health, such as pH alterations of the ground, lakes, and rivers, what may causes serious damage to agriculture and wild life and is responsible for deterioration of buildings and monuments of high cultural and historical values. For these and many other reasons, it is indispensable to find out an efficient way to avoid the SO<sub>2</sub> molecules from reaching the atmosphere.

Recently, Goldoni et al.<sup>1</sup> presented an experimental work showing that the residual contaminants in purified single-wall carbon nanotube bundles may be responsible for the reported sensitivity of the electronic and transport properties to O<sub>2</sub>. In addition, the removal of these contaminants makes the electronic spectra insensitive to O<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, and N<sub>2</sub>, while a strong sensitivity to NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, and NH<sub>3</sub> is observed.

Furthermore, transition metal (TM) covered C<sub>60</sub> and carbon nanotubes have been proposed as catalyst or substrates for gas storage, chemical sensors, and filters.<sup>1-4</sup> In this way, special attention has been devoted to molecular hydrogen adsorption due to the high number of H<sub>2</sub> molecules bounded per TM atom and the resulting binding energies, both in the appropriate range for fuel cell applications.<sup>5-7</sup> The large number of related relevant works allows us to conclude that TM-covered nanotubes and

**TABLE 1: Binding Energies and Charge Transfers of SO<sub>2</sub> Molecule Adsorbed on Pristine C<sub>60</sub><sup>a</sup>**

SO <sub>2</sub> configuration	binding energy (eV)	charge transfer (e <sup>-</sup> )
HC	-0.21	-0.08
PC	-0.17	-0.09
BC	-0.14	-0.08

<sup>a</sup> The minus sign in the right column means charge transfer from C<sub>60</sub> to SO<sub>2</sub> molecule.

fullerenes may be an alternative and efficient way for removing environment contaminants, especially SO<sub>2</sub> and its chemical family.

## Computational Details

A systematical theoretical investigation of the SO<sub>2</sub> molecule adsorption on pristine and TM-decorated C<sub>60</sub> is performed through first principle spin-polarized density-functional calculations using numerical atomic orbitals as basis sets. The standard Kohn-Sham (KS) equations are solved through the SIESTA code,<sup>8,9</sup> using for the exchange-correlation term the generalized gradient approximation, as proposed by Perdew et al.<sup>10</sup> The standard norm-conserving Troullier-Martins pseudopotentials are used for the ion-electron interaction.<sup>11</sup> Due to the large overlap between the semicore and the valence states, the 3s and 3p electrons are explicitly included<sup>12</sup> in the Ti pseudopotential. In all procedures, the KS orbitals are expanded with a linear combination of numerical pseudoatomic orbitals, similar to the ones proposed by Sankey and Niklewski,<sup>13</sup> using a split-valence double- $\zeta$  basis set with a polarization function (DZP)<sup>9</sup> with an energy shift of 30 meV. All calculations include the basis set superposition errors for the binding energies evaluation.<sup>14</sup>

Our calculations are performed with a pristine C<sub>60</sub> molecule plus one to four SO<sub>2</sub> molecules and a C<sub>60</sub> decorated with single TM species (Ti, Fe, or Mn) plus one to four SO<sub>2</sub> molecules. For all the studied configurations, the systems are allowed to

\* To whom correspondence should be addressed. Tel.: 55-55-32201200.

Fax: 55-55-3222-6484. E-mail: sfagan@unifra.br.

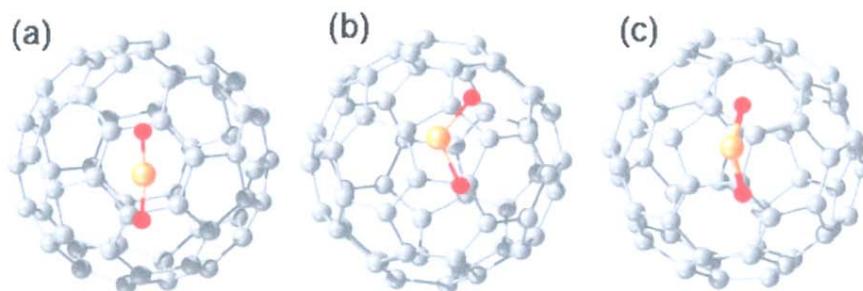
<sup>†</sup> Universidade Federal de Santa Maria.

<sup>‡</sup> Centro Universitário Franciscano.

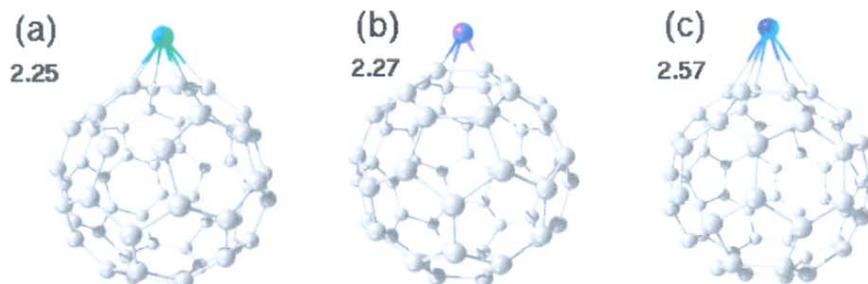
<sup>§</sup> Universidade de Brasília.

<sup>||</sup> Universidade de São Paulo.

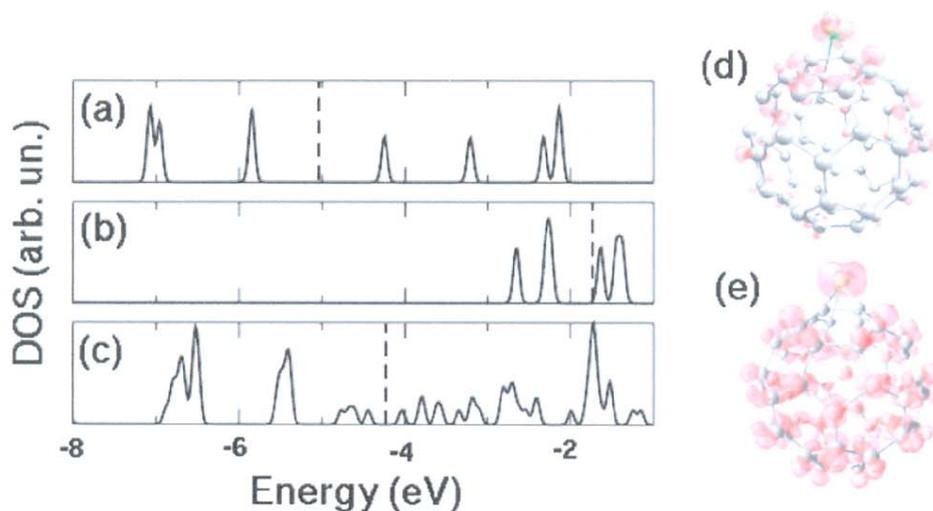
<sup>⊥</sup> Universidade Federal do ABC.



**Figure 1.** Relaxed structures for the SO<sub>2</sub> molecules adsorbed on pristine C<sub>60</sub> on (a) HC, (b) PC, and (c) BC sites.



**Figure 2.** Relaxed atomic structures for the (a) C<sub>60</sub>Fe, (b) C<sub>60</sub>Ti, and (c) C<sub>60</sub>Mn. The values indicate the closest TM-carbon bond distances (in Å).



**Figure 3.** DOS for the (a) pristine C<sub>60</sub>, (b) Ti atom, and (c) C<sub>60</sub>Ti system. The Fermi energies are indicated by vertical dashed lines. In (d) and (e), the DOS plots for the HOMO and LUMO states are shown, respectively, for the C<sub>60</sub>Ti system.

completely relax until the Hellmann–Feynman atomic forces are smaller than 0.05 eV/Å.

### Results and Discussions

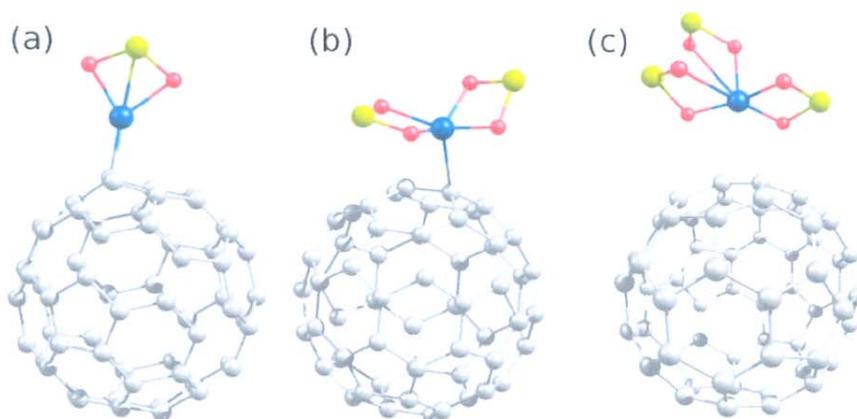
The interaction of the SO<sub>2</sub> molecule is first reported on a pristine C<sub>60</sub> molecule. As initial configurations, the SO<sub>2</sub> molecules are tested on hexagonal center (HC), pentagonal center (PC), and bond center (BC) sites, as shown in the Figure 1 a–c, respectively.

Table 1 presents the binding energies and charge transfers for the configurations shown in Figure 1. All binding energies were calculated as

$$E_b = E[C_{60} + X] - E[C_{60}^{\text{ghost}} + X] - E[C_{60} + X^{\text{ghost}}]$$

where  $E[C_{60} + X]$  is the total energy of the C<sub>60</sub> + X compound, where X = SO<sub>2</sub>, Fe, Mn, or Ti.  $E[C_{60}^{\text{ghost}} + X]$  is the total energy of the SO<sub>2</sub> molecule and  $E[C_{60} + X^{\text{ghost}}]$  is the total energy of the pristine C<sub>60</sub>. The “ghost” label indicates that the corresponding basis wave functions are included, which guarantees the elimination of the basis set superposition effects.

In all systems, the binding energies and the charge transfers indicate a weak interaction between the SO<sub>2</sub> and the C<sub>60</sub> molecule. This result is an evidence of the physical adsorption between the molecules and allows us to predict a reduced efficiency of pristine C<sub>60</sub> molecule on the removal of SO<sub>2</sub> from the environment or even as a sensor for such gas. Due to the physical character of the interaction between these molecules, the effects in the electronic properties of the C<sub>60</sub> molecule are roughly negligible after the SO<sub>2</sub> adsorption.



**Figure 4.** Fully relaxed final configurations for (a) one, (b) two, and (c) three SO<sub>2</sub> molecules adsorbed on C<sub>60</sub>Ti.

**TABLE 2: Binding Energies and Charge Transfers of TM Species on C<sub>60</sub> Fullerene<sup>a</sup>**

configuration	binding energy (eV)	charge transfer (e <sup>-</sup> )	TM valence occupation
C <sub>60</sub> Ti	-3.16	+1.15	4s <sup>0</sup> 3d <sup>3</sup>
C <sub>60</sub> Fe	-1.21	+0.09	4s <sup>1</sup> 3d <sup>7</sup>
C <sub>60</sub> Mn	-0.37	+0.17	4s <sup>1</sup> 3d <sup>6</sup>

<sup>a</sup> The plus sign means charge transfer from the TM to C<sub>60</sub> molecule.

TM-covered C<sub>60</sub> may be used to adsorb SO<sub>2</sub> molecules due to the noted capacity of such elements to oxidize. The interactions of the C<sub>60</sub> molecule are, initially, analyzed with three selected atoms: Fe, Mn, and Ti. The TM adsorptions are tested on HC, BC, and PC sites, observing that the resulting most stable structure is HC. The final relaxed configurations are shown in the Figure 2.

The binding energies, charge transfers, and adsorbed TM valence configurations are shown in Table 2. These values are calculated in a similar way as done for SO<sub>2</sub> molecule adsorption on pristine C<sub>60</sub> by replacing the SO<sub>2</sub> terms for the corresponding TM one. The interactions of the TM atom and the C<sub>60</sub> surface differ noticeably depending on the involved species, being very strong for Ti and Fe and weaker for Mn atom. For Ti covered C<sub>60</sub>, around one 4s electron from the Ti atom is transferred to the C<sub>60</sub> molecule, whereas the other 4s electron is promoted to 3d orbital, leading to a 4s<sup>0</sup>3d<sup>3</sup> Ti effective valence configuration. For Fe and Mn atoms, the general trend is the promotion of one of the 4s electron to a 3d orbital, resulting in 4s<sup>1</sup>3d<sup>7</sup> and 4s<sup>1</sup>3d<sup>6</sup> effective valence configurations for Fe and Mn, respectively. These results are very similar to those previously observed for Ti, Fe, and Mn atoms on the outer surface of the single-wall carbon nanotubes.<sup>15-17</sup>

In order to understand the role played by the TM atoms adsorbed on pristine C<sub>60</sub>, in Figure 3 it is shown the total electronic densities of states (DOS) of pristine C<sub>60</sub>, isolated Ti atom, and the C<sub>60</sub>Ti system. In Figure 3b is observed a high hybridization of C<sub>60</sub> and Ti orbitals around the Fermi energy followed by a large downshift of the Fermi energy relative to the original Ti atomic value. These results can explain the high binding energy of the Ti on C<sub>60</sub> fullerene. In Figure 3d and e, the DOS plots of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of the C<sub>60</sub>Ti compound are shown, respectively. These results confirm that both HOMO and LUMO states are the consequence of the large hybridization of Ti and C<sub>60</sub> levels. The local character for HOMO, as seen in Figure 3d, shows the contribu-

**TABLE 3: TM-SO<sub>2</sub> Distances, Binding Energies and Charge Transfers for Maximum SO<sub>2</sub> Saturation on Ti, Fe and Mn Decorated C<sub>60</sub><sup>c</sup>**

SO <sub>2</sub> adsorption	TM-SO <sub>2</sub> distance (Å)	binding energy (eV/SO <sub>2</sub> molecule)	charge transfer per SO <sub>2</sub> (e <sup>-</sup> )
SO <sub>2</sub> + C <sub>60</sub> Ti	2.1	-4.17	-0.84
2SO <sub>2</sub> + C <sub>60</sub> Ti	2.2	-2.80	-0.77
SO <sub>2</sub> + C <sub>60</sub> Fe	2.1	-3.48	-0.41
2SO <sub>2</sub> + C <sub>60</sub> Fe	2.2	-2.77	-0.65
SO <sub>2</sub> + C <sub>60</sub> Mn	2.2	-3.59	-0.52
2SO <sub>2</sub> + C <sub>60</sub> Mn	2.2	-2.62	-0.39

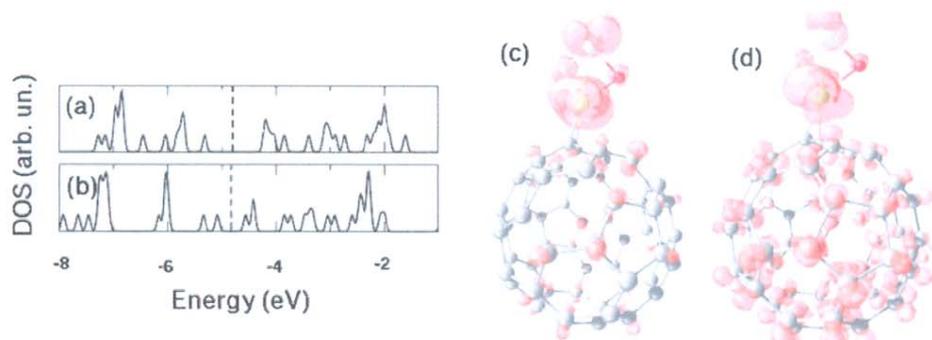
tion of Ti and the first C neighbors on C<sub>60</sub>, while the LUMO states are delocalized with contribution of the whole system.

Next, the SO<sub>2</sub> molecules are considered adsorbed on TM-covered C<sub>60</sub>. First, successive SO<sub>2</sub> molecules are attached on the site above the TM atom and then the system is let free of constraints until the fully convergence is achieved. For all the studied C<sub>60</sub>TM system, the maximum number of adsorbed molecules is two SO<sub>2</sub> per TM atom; additional molecules do not bound to the composite. Figure 4 presents the final relaxed configuration for Ti-decorated C<sub>60</sub> interacting with one, two, and three SO<sub>2</sub> molecules. It is interesting to point out that when a third SO<sub>2</sub> molecule binds to C<sub>60</sub>Ti the complex Ti atom plus three SO<sub>2</sub> molecules stabilize, leaving the fullerene surface. Table 3 shows the TM-SO<sub>2</sub> closest distances, binding energies, and charge transfers calculated on the SO<sub>2</sub> molecule.

The DOS of the C<sub>60</sub>Ti compound adsorbing one and two SO<sub>2</sub> molecules are shown in Figure 5. In comparison with the total DOS of the C<sub>60</sub>Ti compound, as seen in Figure 3c, the DOS of C<sub>60</sub>Ti adsorbing one SO<sub>2</sub> is shown in Figure 5a. A rearrangement of the states near the Fermi level, with a large increase of the HOMO-LUMO energy separation, is observed. The plots of the HOMO and LUMO DOS are shown in Figure 5c and d, respectively. It is observed that the HOMO states are basically due to the strong hybridization of SO<sub>2</sub> and Ti states, while the LUMO states present mainly contributions of the C<sub>60</sub> states.

In general, considerable charge transfers between the SO<sub>2</sub> molecule and the TM-C<sub>60</sub> compound are observed. The general trend is a charge transfer from TM to the SO<sub>2</sub>, which is much larger when SO<sub>2</sub> is adsorbed on Ti (0.84 e<sup>-</sup> for a single molecule) than when it is adsorbed on Fe and Mn, when the maximum charge transfers are 0.17 e<sup>-</sup> and 0.27 e<sup>-</sup> for Fe and Mn, respectively. This effect stabilizes and contributes for an increasing of the SO<sub>2</sub>-TM interaction, lowering the TM-C<sub>60</sub> binding strength. The charge transfer from TM to SO<sub>2</sub>, combined with the higher hybridization of the corresponding states, indicates the strong interaction between the TM and the SO<sub>2</sub> molecule.

134  
135  
136  
137  
138  
139  
140  
141  
142  
143  
144  
145  
146  
147  
148  
149  
150  
151  
152  
153  
154  
155  
156  
157  
158  
159  
160  
161  
162  
163  
164  
165  
166  
167  
168  
169  
170



**Figure 5.** DOS of  $C_{60}Ti$  adsorbing (a) one and (b) two  $SO_2$  molecules, with the Fermi energies indicated by dashed lines. The DOS plot for the HOMO and LUMO states of the  $SO_2C_{60}Ti$  system are presented in (c) and (d), respectively.

The large surface-volume ratio of fullerenes plays a decisive role on device engineering, once a large number of TM atoms may be placed on  $C_{60}$  surface. Previous studies shown that a single  $C_{60}$  molecule can be covered with 12–14 TM atoms and keeps its stability,<sup>5,7</sup> what makes possible the binding of up to 28  $SO_2$  molecules per  $C_{60}$ .

### Conclusions

In this work, it is demonstrated that  $SO_2$  molecules react very weakly with pristine  $C_{60}$  molecules, with no chemical bindings observed. Otherwise, it is demonstrated that TM atoms covering fullerenes are very reactive sites for  $SO_2$  molecule adsorption. The Ti, Fe, and Mn atoms covering  $C_{60}$  are shown to be stable, with binding energies of  $-3.16$  eV for Ti,  $-1.21$  eV for Fe, and  $-0.37$  eV for Mn. For all the studied  $C_{60}TM$  system, the maximum number of adsorbed molecules is two  $SO_2$  per TM atom and additional molecules do not bind to the composite. Depending on the surface-volume ratio of the fullerenes, a large number (12–14) of TM atoms may be placed on the  $C_{60}$  surface, which makes possible the binding of up to 28  $SO_2$  molecules per  $C_{60}$ . The general trend is a significant charge transfer from TM– $C_{60}$  compound to the  $SO_2$ , which is much larger when  $SO_2$  is adsorbed on Ti than when it is adsorbed on Fe and Mn atoms. This effect, combined with the high hybridization of the corresponding states, stabilizes and contributes to an increasing of the  $SO_2$ –TM interaction, lowering the TM– $C_{60}$  binding strength, and indicates the strong interaction between the TM atom and the  $SO_2$  molecule, especially for the Ti case. The obtained results, such as the number of bound  $SO_2$  molecules per TM atom in addition to the elevated binding energies, allow us to conclude that TM-covered fullerenes may be an efficient way for environmental removal of  $SO_2$  contaminants. These

composites can be used as novel devices, suggesting possible routes for sulfur dioxide nanofilters.

**Acknowledgment.** The authors acknowledge the Brazilian agencies FAPERGS, CNPq/MCT, and CAPES/MEC for the support and CENAPAD/UNICAMP for the computer time. S.B.F. acknowledges L'oreal/Paris for the Brazilian Woman in Science/2006 Grant.

### References and Notes

- (1) Goldoni, A.; Petaccia, L.; Gregoratti, L.; Kaulich, B.; Barinov, A.; Lizzit, S.; Laurita, A.; Sangaletti, L.; Larciprete, R. *Carbon* **2004**, *42*, 2099.
- (2) Clewett, C. F. M.; Kombarakkaran, J.; Pietrass, T. *Phys. Status Solidi B* **2006**, *243*, 3242.
- (3) Goldoni, A.; Larciprete, R.; Petaccia, L.; Lizzit, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11329.
- (4) da Silva, L. B.; Fagan, S. B.; Mota, R. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 65.
- (5) Zhao, Y.; Kim, Y.-H.; Dillon, A. C.; Heben, M. J.; Zhang, S. B. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 155504.
- (6) Yildirim, T.; Ciraci, S. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 175501.
- (7) Yildirim, T.; Iniguez, J.; Ciraci, S. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 153403.
- (8) Ordejón, P.; Artacho, E.; Soler, J. M. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 10441.
- (9) Sánchez-Portal, D.; Artacho, E.; Soler, J. M. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *65*, 453.
- (10) Artacho, E.; Sánchez-Portal, D.; Ordejón, P.; Garcia, A.; Soler, J. M. *Phys. Status Solidi B* **1999**, *215*, 809.
- (11) Perdew, J. P.; Burke, E.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- (12) Troullier, N.; Martins, J. L. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1993.
- (13) Junquera, J.; Paz, Ó.; Sánchez-Portal, D.; Artacho, E. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 235111.
- (14) Sankey, O. F.; Niklewski, D. J. *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 3979.
- (15) Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- (16) Fagan, S. B.; Mota, R.; da Silva, A. J. R.; Fazzio, A. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 205414.
- (17) Fagan, S. B.; Mota, R.; da Silva, A. J. R.; Fazzio, A. *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, 3647.
- (18) Fagan, S. B.; Fazzio, A.; Mota, R. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1154.

# Silicon adsorption in defective carbon nanotubes: a first principles study

L B da Silva<sup>1</sup>, Solange B Fagan<sup>2</sup>, R Mota<sup>1,3</sup> and A Fazzio<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil

<sup>2</sup> Área de Ciências Naturais e Tecnológicas, Centro Universitário Franciscano, 97010-032, Santa Maria, RS, Brazil

<sup>3</sup> International Center for Condensed Matter Physics, Universidade de Brasília, 70919-970, Brasília-DF, Brazil

<sup>4</sup> Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, 05315-970, São Paulo, SP, Brazil

E-mail: [ronaldomota@mec.gov.br](mailto:ronaldomota@mec.gov.br)

Received 12 May 2006, in final form 21 June 2006

Published 28 July 2006

Online at [stacks.iop.org/Nano/17/4088](http://stacks.iop.org/Nano/17/4088)

## Abstract

The electronic and structural properties of an (8, 0) single-walled carbon nanotube (SWNT) with a single vacancy and interacting with a Si atom are studied using first principles calculations based on the density-functional theory. Initially, the Si atom is positioned in the site above the vacancy, with its position fixed until the nanotube geometry is fully relaxed. After that, the Si atom approaches the tube and it is shown that one C atom is displaced outwards forming a bump. The final configuration, as well as each step of the process, is studied in detail and the resulting band structures and the total charge densities are systematically analysed.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

## 1. Introduction

Since their discovery in 1991, the unique mechanical and electronic characteristics of carbon nanotubes have attracted much attention, particularly due to their wide range of possible technological applications, such as chemical sensors, fuel cells, electronic devices and others [1–3]. The possibility to optimize their physical and chemical properties through structural modifications [4, 5], substitutional doping [6–10] and sidewall functionalization [11–16] make carbon nanotubes even more versatile and promising.

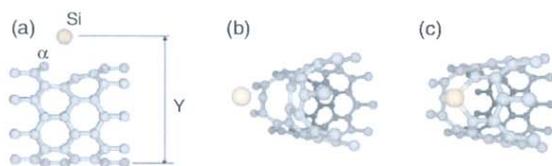
Silicon-doped carbon nanotubes [7] and C<sub>60</sub> [8] may be used for a great number of applications due to their enhanced chemical reactivity owing to the impurity unsaturated bonds, which can act as bridges between nanotubes and a large variety of atoms and molecules [9, 10]. By their turn, single vacancies are known to induce structural and electronic modifications in carbon nanotubes, resulting, as well as for Si doping, in reactive sites on the tube surface [4, 6–9, 17].

In this paper we report the results of the Si adsorption process in defective carbon nanotubes done by first principles calculations. In particular, single vacancies are the most

important point defects [17] because they occur very frequently as native defects and can also be intentionally induced [18] by electron or ion irradiation, which can be used to release C atoms from tubes creating vacancies. In fact, single vacancies occur as native defects since it is not yet possible to grow these SWNTs in a totally controlled way to guarantee a defect-free product. The structural, energetic and electronic properties of an isolated carbon nanotube with a single vacancy, when it is adsorbing a single Si atom, are presented in this work with the aim of designing a possible route for Si doping of SWNTs.

## 2. Computational details

The systematic theoretical investigation of Si adsorption in defective carbon nanotube is based on first principles density-functional calculations using numerical atomic orbitals as a basis set. The calculations are performed with the SIESTA code [19, 20], which solves the standard Kohn–Sham (KS) equations using for the exchange–correlations term the local density approximation (LDA), as parameterized by Perdew and Zunger [21], and replacing the core electrons with the standard



**Figure 1.** (a) Figure to reference the extreme distance parameter  $Y$  and the  $\alpha$  carbon ( $C_\alpha$ ) on the Si-tube system. (b) Si atom approaching the vacancy and (c) resulting fully relaxed structure.

norm-conserving Troullier–Martins pseudopotentials [22]. The KS orbitals are expanded with a linear combination of numerical pseudoatomic orbitals, similar to the ones proposed by Sankey and Niklewski [23]. In all procedures, we have used a split-valence double-zeta basis set with a polarization function [20] with an energy shift of 0.1 eV, which represent a confinement of 5.659 and 7.106 au for C and Si p-orbitals, respectively. A cutoff of 120 Ryd for the grid integration was used to represent the electronic charge density and, for the Brillouin zone sampling, five special points in the Monkhorst–Pack scheme were used. All parameters were tested exhaustively and reproduced the characteristics of similar systems very well [4–7, 9, 10, 17].

The system studied consists of an (8, 0) SWNT with a single vacancy plus a Si atom, resulting in one Si and 63 C atoms. The atoms are disposed in a supercell with sides of  $20 \times 20 \times 8.52 \text{ \AA}^3$ , which guarantees axial periodicity and avoids interactions with neighbouring tubes.

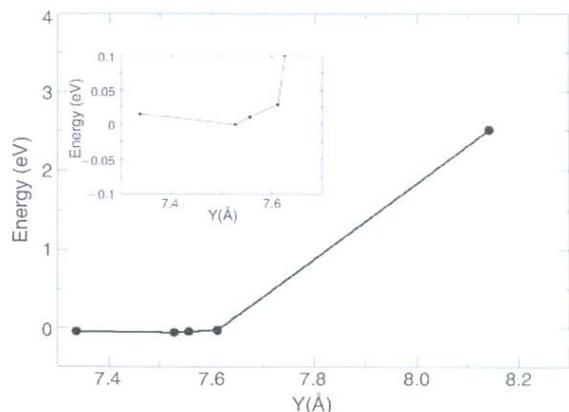
The simulation of Si adsorption on a defective SWNT consists of placing a Si atom in a site above the vacancy and keeping its position fixed until the nanotube is fully relaxed. The main parameter is the fixed distance Si tube, labelled  $Y$  and defined as the distance between the Si atom and the opposite C atom in the radial direction, as shown in figure 1(a). The resulting structures and electronic properties are obtained for several values of  $Y$ , and below we present the results for three cases ( $Y = 8.70 \text{ \AA}$ ,  $Y = 8.21 \text{ \AA}$  and  $Y = 7.55 \text{ \AA}$ ) plus a stable fully relaxed configuration ( $Y = 7.54 \text{ \AA}$ ).

### 3. Results and discussions

#### 3.1. Structural and energetic properties

Figures 1(b) and (c) present, respectively, the resulting configurations for the initial rigid Si atom at  $Y = 8.70 \text{ \AA}$  and the final fully relaxed system ( $Y = 7.54 \text{ \AA}$ ). In the absence of the Si atom, the unit cell presents a single reconstructed vacancy forming a pentagon–heptagon pair [17], which leads to distortions in bonds. The distance between neighbouring C atoms in the heptagon is slightly enlarged to 1.43–1.45  $\text{\AA}$  and in the pentagon the C–C distance increases from 1.42 to 1.52  $\text{\AA}$ .

As the Si atom approaches the tube vacancy, a C atom, as initially indicated by label  $\alpha$  in figure 1(a), is displaced outwards and forms a bump. The bond angle between the C and its nearest neighbours ranges from  $104.2^\circ$  at the largest Si-tube separation to  $117.0^\circ$  in the fully relaxed configuration, as a result of the strong interaction between the  $C_\alpha$  and the Si atom. Additionally, the Si proximity breaks the C–C bonds in the pentagonal ring and stabilizes in a tetragonal-like configuration, leaving an unsaturated bond. In figure 1(b)



**Figure 2.** Relative total energies versus Si atom positions ( $Y$ , as defined in figure 1(a)). In the inset there is an amplification of the minimum energy region. The entire energies axes are scaled to minimum energy configuration. The inset shows the behaviour near the most stable configuration of Si-doped tube in more detail.

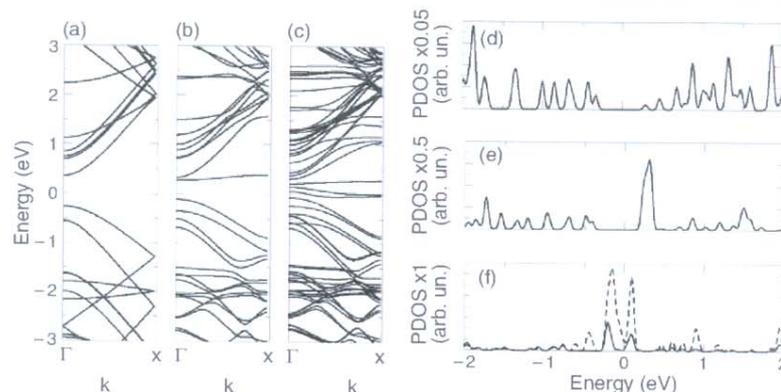
the Si atom moves towards to the defective tube. The Si– $C_\alpha$  distance is 1.78  $\text{\AA}$  and the neighbour's C atoms reconstruct the surface as a pentagon–heptagon.

Finally, after approaching the Si atom to the vacancy in different values of  $Y$ , we allow all of the system to relax, as shown in figure 1(c). We observe a tube shell reconstruction with the Si atom distorted to the tube axis, with a bump of approximately 1.0  $\text{\AA}$ , an effect also observed by the closer C atoms, but with lower evidence. This bump is associated with two effects of the Si adsorption: (i) the Si atom is bigger than the C atom and (ii) the preference of Si atoms to form  $sp^3$  bonds in contrast to the C-tube bonds ( $sp^2$ ) [7].

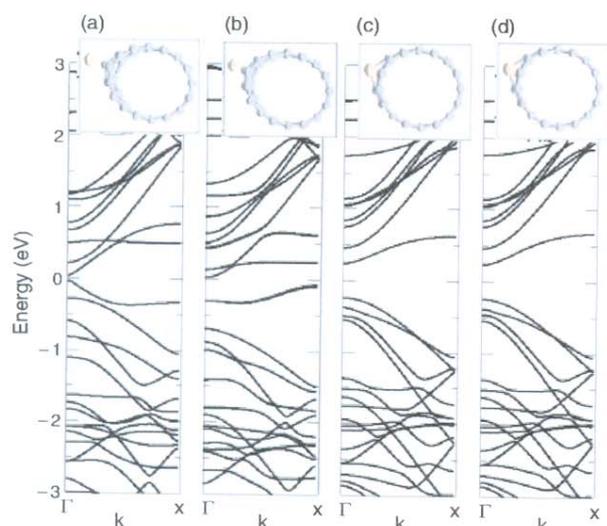
In order to understand the energetic behaviour of the Si adsorption on the defective SWNT, we show in figure 2 the relative total energies versus Si atom positions (with  $Y$  as defined in figure 1(a)). As the Si atom approaches the tube, the total energy decreases at different rates until it reaches the minimum at  $Y = 7.54 \text{ \AA}$ .

Baierle *et al* simulated a silicon covering on perfect nanotubes using similar first principles techniques [24], showing several metastable configurations, with Si atomic preference on the centre of C–C bonds. The binding energy in the most stable configurations, calculated as indicated in [5], is  $-3.54 \text{ eV}$ . In our work, the calculated binding energy for the final fully relaxed configuration is  $-4.05 \text{ eV}$ , indicating that there is a preference in Si to bind on the vacancy instead of on the perfect surface of the carbon nanotubes.

We have tested the behaviour of the defective tubes when exposed to some hydrogenated Si species, such as SiH, SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub> and SiH<sub>4</sub>. When these molecules approach the reconstructed vacancy, a weak adsorption is observed on the defective tube surface without Si substitution. The absence of new bonds between the hydrogenated molecule and the defective nanotube indicates a physisorption regime, which makes such compounds not good as precursors for Si-doped carbon nanotubes. Pure Si sources, however, are available by laser ablation techniques [25], where an atomic Si atmosphere can be produced by evaporation of a Si target. Besides, carbon nanotubes covered with Si were recently



**Figure 3.** Electronic band structures for (a) pristine (8, 0) SWNT, (b) (8, 0) SWNT with a single vacancy and (c) unrelaxed structure of (8, 0) SWNT with a single vacancy plus a Si atom for  $Y = 9.19 \text{ \AA}$ . In (d), (e) and (f) the corresponding PDOS of cases (a), (b) and (c), the solid lines indicate  $C_\alpha$  and the dashed ones the Si atom, with relative scales indicated in the axis. The Fermi energies are at 0.0 eV in all cases.



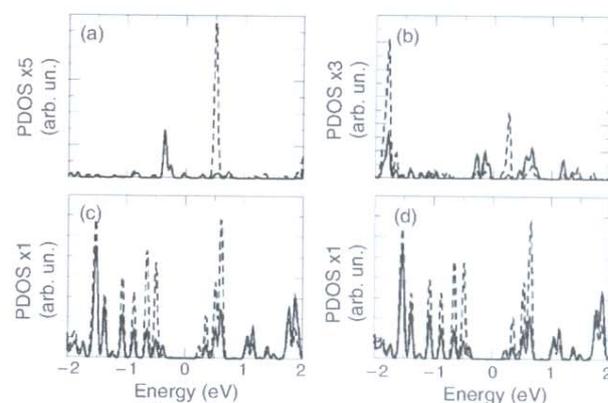
**Figure 4.** Electronic band structures for (a)  $Y = 8.70 \text{ \AA}$ , (b)  $Y = 8.21 \text{ \AA}$ , (c)  $Y = 7.55 \text{ \AA}$  and (d) fully relaxed structure, where  $Y$  is defined in figure 1(a). The Fermi energies are in 0.0 eV.

achieved by decomposing SiO using multi-walled nanotubes as templates [26], consisting then, in a possible route for experimental production.

### 3.2. Electronic properties

The electronic properties of the SWNT are very sensitive to structural modifications or adsorptions in their surfaces. In figures 3(a) and (d), the electronic band structure for the pristine (8, 0) SWNT and the projected electronic density of states (PDOS) for the  $C_\alpha$  atom are, respectively, shown. The system is a semiconductor with a gap around 0.64 eV. When a C atom is removed from the tube surface, the electronic properties change, giving a flat unoccupied level in the electronic band structure (figure 3(b)). This level has  $C_\alpha$  character, as shown in the PDOS in figure 3(e).

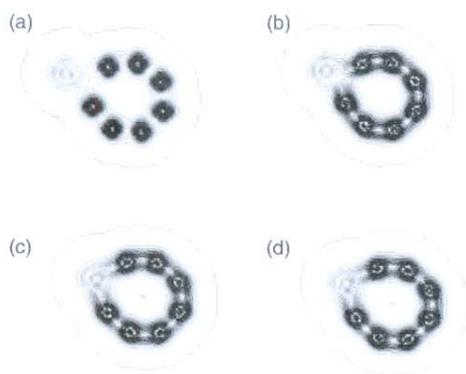
In the first step to study the evolution of the electronic properties of the Si-tube system, we let the Si atom and the



**Figure 5.** Projected electronic densities of states for (a)  $Y = 8.70 \text{ \AA}$ , (b)  $Y = 8.21 \text{ \AA}$ , (c)  $Y = 7.55 \text{ \AA}$  and (d) fully relaxed structure ( $Y = 7.54 \text{ \AA}$ ), where  $Y$  is defined in figure 1(a). The solid lines correspond to the  $C_\alpha$  and the dashed ones to the Si atom. The scales are indicated in the graph axis and the Fermi energies are in 0.0 eV.

tube be at a distance  $Y = 9.19 \text{ \AA}$  with the system not allowed to relax. The band structure for this system is observed in figure 3(c). From this, we can note a small band gap, with three flat levels close to the Fermi energy. These levels are mainly of Si and  $C_\alpha$  atom character, as can be observed in figure 3(f) for the dashed and solid lines, respectively.

The systematic investigation of the electronic properties of Si adsorption in the SWNT with a single vacancy is shown in figure 4. We show several configurations of the Si atom approaching the tube vacancy (figure (a)  $Y = 8.70 \text{ \AA}$ , (b)  $Y = 8.21 \text{ \AA}$ , (c)  $Y = 7.55 \text{ \AA}$ , and (d) totally relaxed) indicating remarkable changes in the electronic properties. In figures 4(a) and (b), the Si atom binds only with the  $C_\alpha$  atom of the tube surface, and the levels close to the Fermi energy are mainly constituted from Si (HOMO and LUMO) and  $C_\alpha$  (HOMO), as can be seen in the PDOS on this atom in figures 5(a) and (b) with the dashed and solid lines for the Si and  $C_\alpha$  atoms, respectively. When the Si atom starts the reconstruction of the tube surface, an empty level is observed in the conduction band characterized also by the Si and  $C_\alpha$  atoms, as can be seen in figures 4(c) and (d).



**Figure 6.** Contour plots of the total charge densities for (a)  $Y = 8.70 \text{ \AA}$ , (b)  $Y = 8.21 \text{ \AA}$ , (c)  $Y = 7.55 \text{ \AA}$  and (d) fully relaxed structure ( $Y = 7.54 \text{ \AA}$ ), where  $Y$  is defined in figure 1(a). The innermost and the outermost lines represent densities of 1.0 and  $0.01 \text{ eV \AA}^{-3}$ , respectively.

The PDOS in figure 5 helps us to understand the character of the levels in the band structure when the Si atom approaches the tube until its adsorption (figure 5(d)). The Si hybridization during the adsorption process can be observed. Initially the Si atom is localized in the HOMO and LUMO levels, but the further interaction with the C atoms around the vacancy delocalize the Si related levels. This leads to structural changes, as previously shown, due to the preference of the Si atom for the tetrahedral structures, even when it is in the tube surface.

Figure 6 shows the charge densities countour plots for the Si atom approaching the tube surface. In case (a), the Si atom has a small interaction with the tube and this interaction is through the  $C_\alpha$  atom, the same can be observed in case (b). In the cases corresponding to figures 6(c) and (d), the Si atom interacts strongly with the tube and the tube surface is reconstructed.

#### 4. Conclusions

In summary, this paper shows an *ab initio* study of the electronic and structural properties of a Si atom interacting with a defective (8, 0) SWNT. The Si atom is initially positioned in the site over the vacancy with its position fixed until the nanotube geometry is fully relaxed doing a realistic simulation. After that, it is shown that, when the Si atom approaches the tube, one C atom is displaced outwards forming a bump of approximately 1.0 Å. This result shows the preference of the Si atom to form  $sp^3$ -like bonds. This fact can be also observed in the electronic band structures that show empty levels when the Si atom starts the reconstruction of the tube surface. Through the electronic PDOS, it is clear that this unfilled level is characterized by the Si and  $C_\alpha$  atoms.

These novel results are relevant for the understanding of Si atom doping in defective SWNT, allowing the possibility to engineer, at the ultimate level of detail, building designer materials atom-by-atom.

#### Acknowledgments

We would like to thank CAPES, CNPq, FAPERGS (Grant: 05/2096.2) and FAPESP for supporting this work and CENAPAD-SP for the computer time.

#### References

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 36
- [2] Dresselhaus M S, Dresselhaus G and Avouris P 2001 *Carbon Nanotubes* (Berlin: Springer)
- [3] Dai H 2002 *Surf. Sci.* **500** 218
- [4] Fagan S B, da Silva L B and Mota R 2003 *Nano Lett.* **3** 289
- [5] Fagan S B, da Silva L B and Mota R 2004 *Nano Lett.* **4** 65
- [6] Fagan S B, Mota R, da Silva A J R and Fazzio A 2004 *Nano Lett.* **4** 975
- [7] Baierle R J, Fagan S B, Mota R, da Silva A J R and Fazzio A 2001 *Phys. Rev. B* **64** 85413
- [8] Fu C C, Weissmann M, Machado M and Ordejon P 2001 *Phys. Rev. B* **63** 085411
- [9] Fagan S B, da Silva A J R, Mota R, Baierle R J and Fazzio A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 33405
- [10] Fagan S B, Baierle R J, Mota R, da Silva A J R and Fazzio A 2003 *Mater. Charact.* **50** 183
- [11] Liu C, Fan Y Y, Liu M, Cong H T, Cheng H M and Dresselhaus M S 1999 *Science* **286** 1127
- [12] Pradhan B K, Sumanasekera G U, Adu K W, Romero H E, Williams K A and Eklund P C 2002 *Physica B* **323** 115
- [13] Sun Y P, Fu K, Lin Y and Huang W 2002 *Acc. Chem. Res.* **35** 1096
- [14] Zhao J J, Park H K, Han J and Lu J P 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 4227
- [15] Chiu P, Duesberg G S, Weglikowska W D and Roth S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3811
- [16] Ramanathan T, Fischer F T, Ruo R S and Brinson L C 2005 *Chem. Mater.* **17** 1290
- [17] Rossato J, Baierle R J, Fazzio A and Mota R 2005 *Nano Lett.* **5** 197
- [18] Zhu Y, Yi T, Zheng B and Cao L 1999 *Appl. Surf. Sci.* **137** 83
- [19] Ordejon P, Artacho E and Soler J M 1996 *Phys. Rev. B* **53** 10441
- [20] Sánchez-Portal D, Artacho E and Soler J M 1997 *Int. J. Quantum Chem.* **65** 453
- [21] Artacho E, Sánchez-Portal D, Ordejon P, Garcia A and Soler J M 1999 *Phys. Status Solidi b* **215** 809
- [22] Perdew J P and Zunger A 1989 *Phys. Rev. B* **40** 3979
- [23] Troullier N and Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993
- [24] Sankey O F and Niklewski D J 1989 *Phys. Rev. B* **40** 3979
- [25] Baierle R J, Colussi M L and Neves L P 2005 unpublished
- [26] Pellarin M, Ray C, Lermé J, Vialle J L, Broyer M, Blasé X, Kéghélian P, Mélinon P and Perez A 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 6927
- [27] Sun X H, Li C P, Wong W K, Wong N B, Lee C S, Lee S T and Teo B K 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 14464

# Ab Initio Study of Deformed Carbon Nanotube Sensors for Carbon Monoxide Molecules

L. B. da Silva,<sup>†</sup> S. B. Fagan,<sup>‡</sup> and R. Mota<sup>\*†</sup>

*Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria, CEP 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil, and Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, Campus do Picó, 60455-900, Fortaleza, CE, Brazil*

*Received October 7, 2003; Revised Manuscript Received October 27, 2003*

## ABSTRACT

Deformed single-wall carbon nanotubes (SWCNT) are investigated through ab initio simulations as sensors to detect the presence of chemical gases. Although the viability of using undeformed SWCNT devices has been demonstrated for many molecules, there are important exceptions of toxic gases, such as carbon monoxide, which are not detectable by these sensors. To overcome this problem, recent interesting propositions have been presented based on doping of impurity atoms into SWCNT. In this paper, an alternative method is proposed using radial deformation, which induces fundamental changes on the electronic properties of SWCNT, allowing functionalization of the tube surface to detect the presence of CO molecules.

Semiconducting SWCNT sensor devices are capable of detecting molecules such as NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, and O<sub>2</sub> because when they are adsorbed on tube surfaces sensitive conductance changes occur. An open problem arises when the molecules we are interested in detecting do not bind to the surface of intrinsic SWCNT. These limitations are consequences of the van der Waals interactions between the tube surface and the molecules, resulting in a physisorption regime. To face this challenging issue, a few functionalization schemes have been proposed.<sup>1,2</sup> In particular, Peng & Cho<sup>2</sup> induced modifications of the electronic and chemical properties through doping impurity atoms (B and N) into the tubes. They showed that molecules, such as carbon monoxide or water, can be detected because they bind to the tube surface through the impurity atom due to change of the local chemical reactivity.

The objective of this paper is to present an alternative functionalization method, avoiding the necessity of doping, based on simple radial deformation of SWCNTs, which, as we have shown in a previous paper,<sup>3</sup> modifies the electronic properties of the system and leads to the possibility of functionalization of the tube surface by altering their chemical reactivity and transport characteristic. The proposed radial deformation is generated by applying uniaxial stress along the opposite surfaces of a SWCNT. Thus, the radius is squeezed in one direction and elongated along the perpendicular direction, resulting in an elliptical cross section.

The calculations are based on first-principles density functional theory using numerical atomic orbitals as basis sets. We have used the SIESTA code,<sup>4</sup> which solves the standard Kohn–Sham (KS) equations. The calculations are done using the generalized gradient approximation for the exchange–correlation term, as proposed by Perdew, Burke, and Ernzerhof.<sup>5</sup> The standard norm-conserving Troullier–Martins pseudopotentials are used.<sup>6</sup> The KS orbitals are expanded using a linear combination of numerical pseudo-atomic orbitals, similar to the ones proposed by Sankey and Niklewski.<sup>7</sup> In all procedures we have used a split-valence double- $\zeta$  basis set with polarization function.<sup>8</sup> A cutoff of 150 Ry for the grid integration was utilized to represent the charge density.

Our study was performed using a (8,0) semiconductor SWCNT with 6.30 Å of diameter, which is deformed in such a way that the minor axis has a length 70% of the original value. This deformation corresponds to an applied pressure of around 16 GPa. We use periodic-boundary conditions and a supercell approximation with lateral separation of 20 Å between tube centers to make sure that they do not interact with each other. We have used five Monkhorst–Pack **k**-points for the Brillouin zone integration along the tube axis, which is shown to give a good approximation for an (8,0) nanotube.<sup>3,9</sup> In the supercell we have used 64 atoms and one CO molecule. The relaxed atomic structures of the tubes are obtained by a minimization of the total energy using Hellmann–Feynman forces including Pullay-like corrections. Structural optimizations were performed using the conjugate

\* Corresponding author. E-mail: mota@ccne.ufsm.br.

<sup>†</sup> Universidade Federal de Santa Maria.

<sup>‡</sup> Universidade Federal do Ceará.

**Table 1.** Calculated data for adsorption of CO on SWCNT<sup>a</sup>

	$E_B$ (eV)	$d$ (Å)	$\Delta Q$ (e)
undeformed <sup>b</sup>	no binding	3.22	+0.00
deformed <sup>c</sup>	-0.51	1.85	-0.02
undeformed + Si <sup>d</sup>	-0.27	2.68	+0.28
deformed + Si <sup>e</sup>	-0.53	2.54	+0.44

<sup>a</sup>  $E_B$  is the binding energy,  $d$  is the distance from the center of CO molecule to the tube surface, and  $\Delta Q$  is the electron charge transfer from nanotube to molecule, where positive means that the tube gains charge.  
<sup>b</sup> Undeformed SWCNT. <sup>c</sup> Deformed SWCNT with the adsorption at the maximum curvature position. <sup>d</sup> Undeformed SWCNT doped with Si atom. <sup>e</sup> Deformed SWCNT doped with Si atom at the maximum curvature position.

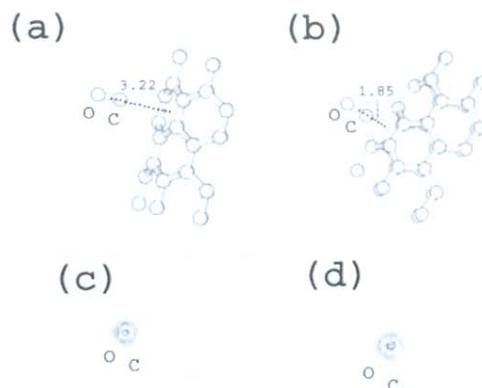
gradient algorithm until the residual forces were below 0.05 eV/Å. In the deformation process, we adopt the constraint that the minor axis is kept fixed at one definite position, then, two diametrical lines of atoms are fixed while all the remaining atoms are free to relax.

To study the adsorption of carbon monoxide molecules on SWCNTs, it is possible to demonstrate that, among all studied configurations, the most stable is associated with the carbon atom of CO molecule approaching the tube in a direction to the center of the hexagon, and we will concentrate our calculations about this configuration. When an intrinsic SWCNT is deformed, as shown in a previous paper,<sup>3</sup> the local physical properties undergo a significant change, particularly concerning the local chemical reactivity. As a consequence of higher chemical reactivity, the regions with maximum curvatures would adsorb molecules much more easily than would the regions with minimum curvatures. In Table 1, it is shown that for the undeformed tube no binding is observed for the CO molecule, making it impossible for such a device to detect this particular molecule. When the tube is deformed, the resulting binding energy (-0.51 eV) is comparable with the local density approximation results obtained by Peng and Cho<sup>2</sup> for a doped SWCNT (-0.85 eV and -0.22 eV for B and N, respectively). The distance of the molecule to the tube surface (1.85 Å) is intermediate between the corresponding distances to the impurity atom B (1.52 Å) or N (2.99 Å). When the molecule is adsorbed on the tube surface of the deformed SWCNT only a small charge (-0.02 e) is transferred from the tube to the molecule. In a different study, Peng and Cho,<sup>2</sup> using doped SWCNT, calculated a larger charge transfer (-0.59 for B and -0.05 for N), demonstrating in our case the predominant covalent character of the chemical adsorption in contrast (at least for B impurity) with the ionic character of the adsorption as observed by them.

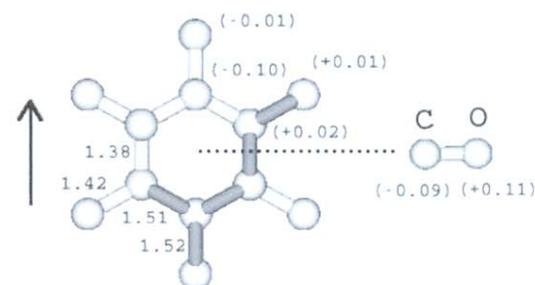
Figure 1 shows the obtained geometry for the CO molecule physically adsorbed on the undeformed tube (a) and chemically adsorbed on the deformed tube (b). The difference between physical and chemical adsorptions is also clearly shown through the contour plots for the total charge densities for both systems (c and d, respectively).

Figure 2 shows the CO molecule approaching the tube surface and the charge-transfer values for the surrounding atoms, as well as the main distances involved.

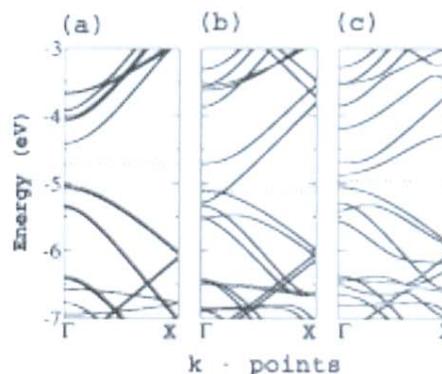
The band structures for (a) pure SWCNT, (b) deformed SWCNT, and (c) deformed SWCNT with CO molecule



**Figure 1.** Fully relaxed geometry of (8,0) nanotube interacting with a CO molecule for undeformed and deformed nanotube, (a) and (b), respectively. In (c) and (d) the contour plots for the total charge densities for the systems (a) and (b), respectively.

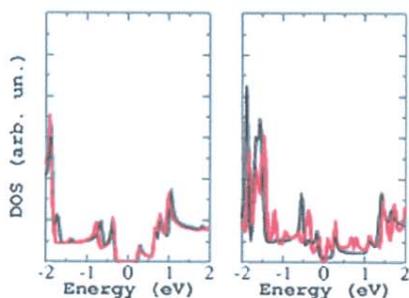


**Figure 2.** Figure showing the CO molecule approaching the deformed SWCNT surface at the equilibrium distance. The values in parentheses correspond to the charge transfer, where positive means gain and negative means loss. The other values are the distances as shown. The arrow indicates the tube axis.



**Figure 3.** Band structures for (a) pure and undeformed (8,0) SWCNT, (b) deformed (8,0) SWCNT, and (c) deformed (8,0) SWCNT with the CO molecule adsorbed. The dashed lines correspond to the Fermi energy.

adsorbed are shown in Figure 3. For case (a), a gap can be seen compatible with (8,0) semiconducting SWCNT. It is noticeable that when a deformation is applied, as in case (b), a metallic behavior is observed through the crossing of the lines at the Fermi energy and, after the adsorption of the CO molecule (case c), a gap is recovered. The densities of



**Figure 4.** Densities of states for (a) undeformed tube and (b) deformed tube. The black lines correspond to the pure tube and the red ones to the tube plus adsorption of the CO molecule. The zero corresponds to the Fermi energy.

states for undeformed and deformed tubes can be seen in Figure 4. This variety of fundamental changes on the important electronic properties of the resulting materials is appropriate for manipulation of such modifications.

To compare with doped SWCNT we also discuss the possibility of substitutional doping by isoelectronic Si atoms. The electronic and structural properties of silicon-doped SWCNT have been discussed and predicted that the Si substitutional doping may also (like B or N) impose changes in the chemical reactivity and hence in the interactions of the tube with molecules through the impurity sites.<sup>9</sup> Silicon seems to be a special candidate for substitutional doping since, as opposed to  $sp^2$  configuration present in carbon, it prefers  $sp^3$ -like bonding, which leads to a lone orbital working as a trap center for molecules.

When a C atom is replaced by a Si atom in the tube and the system is allowed to relax, an empty level close to the bottom of the conduction band is observed with a strong Si character, as shown in previous papers.<sup>9</sup> For the Si-doped SWCNT adsorbing the CO molecule, with the C atom approaching the tube over the Si atom, a half-filled level, a common characteristic seen for all other systems studied, is observed. The electronic charge density of the half-filled level is located around the defect region in the SWCNT, similar to observations for previously investigated molecules.<sup>9</sup>

In Table 1, we can observe that, in fact, similar to that observed by Peng and Cho<sup>2</sup> for B impurity atoms, Si atoms would be chosen to detect CO molecules presenting  $E_B$  of  $-0.27$  eV. Observe also that now the tube gains charge,

mostly concentrated over the impurity Si atom. It is interesting to note that for the deformed SWCNT doped with Si at the maximum curvature position, the resulting  $E_B$  is almost the same of the undoped deformed SWCNT at the same region ( $-0.53$  eV compared with  $-0.51$  eV). This demonstrates that these two alternative modifications, doping and deformation, are not cumulative, making the choice a matter of convenience or specific purposes.

In conclusion, considering that sensors are structures that will respond in a recognizable way to the presence of something we wish to detect, we present a theoretical suggestion for a deformed carbon nanotube device acting as a sensor to detect carbon monoxide. The importance of the present proposition is also that nanoscale sensors may be one of the first major commercial applications of nanotechnology and, in particular, detection of CO molecules involves sensor technology, which is critical to the control and monitoring of the environment. Based only on simple mechanical deformation, three distinct steps (semiconductor/metallic/semiconductor through undeformed/deformed/deformed+adsorption), usually a necessity in device engineering, are obtained and constitute the basis for a flexible and efficient sensor device for CO molecule recognition.

**Acknowledgment.** We thank the CENAPAD-SP for computer time. This research was supported by CNPq, CAPES, and FAPERGS.

## References

- (1) Kong, J.; Chapline, M. G.; Dai, H. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1384–1386. Duclaux, L. *Carbon* **2002**, *40*, 1751.
- (2) Peng, S.; Cho, K. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 513.
- (3) Fagan, S. B.; da Silva, L. B.; Mota, R. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 289.
- (4) Ordejón, P.; Artacho, E.; Soler, J. M. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 10441. Sánchez-Portal, D.; Artacho, E.; Soler, J. M. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *65*, 453.
- (5) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- (6) Troullier, N.; Martins, J. L. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1993.
- (7) Sankey, O. F.; Niklewski, D. J. *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 3979.
- (8) Artacho, E.; Sánchez-Portal, D.; Ordejón, P.; Garcia, A.; Soler, J. M. *Phys. Status Solidi B* **1999**, *215*, 809.
- (9) Fagan, S. B.; da Silva, A. J. R.; Mota, R.; Baierle, R. J.; Fazzio, A. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 33405. Baierle, R. J.; Fagan, S. B.; Mota, R.; da Silva, A. J. R.; Fazzio, A. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 085413. Fagan, S. B.; Mota, R.; Baierle, R. J.; da Silva, A. J. R.; Fazzio, A. *Mater. Charact.* **2003**, *50*, 183. Fagan, S. B.; Mota, R.; Baierle, R. J.; da Silva, A. J. R.; Fazzio, A. *Diamond Relat. Mater.* **2003**, *12*, 861.

NL034873D

# Ab initio Study of Radial Deformation Plus Vacancy on Carbon Nanotubes: Energetics and Electronic Properties

Solange B. Fagan, L. B. da Silva, and R. Mota\*

Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria, CEP 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil

Received January 20, 2003; Revised Manuscript Received February 12, 2003

## ABSTRACT

The effects of radial deformation and single vacancy on the electronic properties of a single-wall carbon nanotube are studied through ab initio method. Different paths are considered: the tube is deformed and subsequently a vacancy is produced, or a vacancy is created and the tube is deformed later. The involved energies, band structures, and densities of states following several paths are discussed, and a simple way to induce fundamental changes on the electronic properties is proposed.

The electronic properties of single-wall carbon nanotube (SWNT) can be modified by radial deformation resulting from an applied external pressure or strain in the elastic range.<sup>1</sup> It is known that the energy gap of an insulating SWNT can decrease and eventually vanishes at an insulator–metal transition with increasing applied radial strain. Also, some experiments suggest the existence of defective nanotubes with vacancies and are expected to exhibit properties different from those in perfect tubes.<sup>2</sup>

A carbon nanotube is one of the strongest materials ever made, yet extremely versatile, highly elastic and conductive, small in size, but quite stable in most chemically harsh environments. Nevertheless, the growth mechanism of nanotubes has remained a mystery. It is not really possible yet to grow these structures in a controlled way, and this inability to guarantee a defect-free product and also to select the size and helicity remains a drawback.<sup>3</sup>

Exploring the modification of carbon nanotube properties through deformation or doping has attracted a lot of attention due to the possibility of functionalization by altering their transport and optical characteristics, which is usually a necessity in device engineering. Recently,<sup>4</sup> for instance, we have suggested a system based on silicon-doped carbon nanotubes leading to a proposal of functionalization through the chemical binding of atoms or molecules to the nanotube surface.

The objective of this paper is to provide a better understanding of the simultaneous effects of radial deformation and the presence of a single vacancy on the energetics and electronic properties of SWNTs, based on ab initio total

energy and electronic structure calculations with fully optimized structures.

The calculations are based on first principles density functional theory using numerical orbitals as basis sets. We have used the SIESTA code,<sup>5</sup> which solves the standard Kohn–Sham (KS) equations. The calculations are done using the local density approximation for the exchange correlation term,<sup>6</sup> as parameterized by Perdew and Zunger.<sup>7</sup> The standard norm-conserving Troullier–Martins pseudopotentials are used.<sup>8</sup> The KS orbitals are expanded using a linear combination of numerical pseudoatomic orbitals, similar to the ones proposed by Sankey and Niklewski.<sup>9</sup> In all procedures we have used a split-valence double- $\zeta$  basis set with polarization function.<sup>10</sup> A cutoff of 120 Ry for the grid integration was utilized to represent the charge density.

Our study was performed using a (8,0) semiconductor SWNT with 6.30 Å diameter. We use periodic boundary conditions and a supercell approximation with lateral separation of 20 Å between tube centers to make sure that they do not interact with each other. We have used three Monkhorst–Pack  $\mathbf{k}$ -points for the Brillouin zone integration along the tube axis, which is shown to give a good approximation for the (8,0) nanotube.<sup>11</sup> In the supercell we have used 64 atoms and to generate the vacancy one atom is removed. The relaxed atomic structures of the tubes are obtained by a minimization of the total energy using Hellmann–Feynman forces including Pullay-like corrections. Structural optimizations were performed using the conjugate gradient algorithm until the residual forces were below 0.05 eV/Å.

The radial deformation is generated by applying uniaxial stress along the opposite surfaces of a SWNT. Such deformation simulates the tube being pressed between two

\* Corresponding author. E-mail: mota@ccne.ufsm.br.

rigid, flat, and parallel surfaces. Thus, the radius is squeezed in one direction and elongated along the perpendicular direction, resulting in an elliptical cross section.<sup>1</sup> The point group of undeformed (8,0) tube is  $D_{8h}$  and after the deformation it becomes  $D_{2h}$ . To describe the deformation, we adopt the constraint that the minor axis is kept fixed at one definite value. This means that two diametrically opposite lines of atoms are kept fixed, independently of the forces over them, while all the remaining atoms are relaxed as discussed above.

In terms of energetics, in the deformation process the involved energy differences ( $E[\text{Def}]$ ) are calculated as

$$E[\text{Def}] = E_T[\text{SWNT/Def}] - E_T[\text{SWNT}] \quad (1)$$

where  $E_T[\text{SWNT/Def}]$  is the total energy for the deformed tube,  $E_T[\text{SWNT}]$  is the total energy for the undeformed tube.

For the vacancies in the tube, the formation energies for the systems with a single vacancy ( $E_{\text{Form}}[\text{Vac}]$ ) (undeformed or deformed) are calculated according to the following equation:

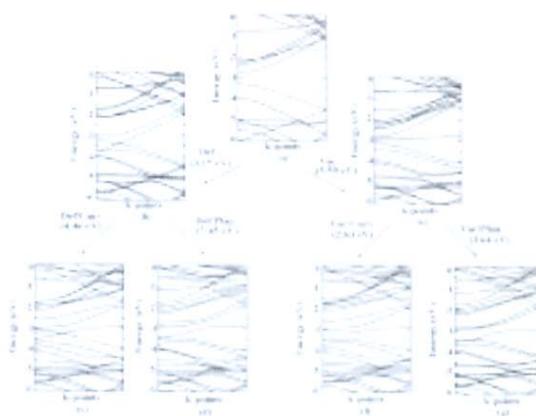
$$E_{\text{Form}}[\text{Vac}] = E_T[\text{SWNT/Vac}] - E_T[\text{SWNT}] + \mu[\text{C}] \quad (2)$$

where  $E_T[\text{SWNT/Vac}]$  is the total energy for the tube with a single vacancy (undeformed or deformed),  $E_T[\text{SWNT}]$  is the total energy for the pure tube (undeformed or deformed), and  $\mu[\text{C}]$  is the chemical potential for the C atom calculated in an infinite undeformed tube.

We consider two alternative paths: (i) the nanotube is first deformed by applying a radial strain, which distorts the circular cross section to an elliptical one, and subsequently a vacancy is produced in the previously deformed tube; (ii) first the vacancy is created in the undeformed tube and subsequently the tube with the vacancy is radially deformed. The atomic structures of the tubes under these mechanical deformations and in the presence of a single vacancy are fully optimized and the electronic structures are calculated to determine the responses of individual bands to these two paths.

The calculated band structures of the undeformed pure (8,0) zigzag SWNT are presented in Figure 1a, where one can see the obtained gap of approximately 0.60 eV. Following the path (i), described above, and applying a radial deformation along one direction in such a way that the minor axis has a length 70% of the original axis, the band gap vanishes, leading to metallization (see Figure 1b). In fact, depending on the applied strain, the band gap initially reduces, reaches zero at certain value, and, from that point on, the density of states at the Fermi energy ( $E_f$ ) increases as a function of applied strain.<sup>1</sup> For the particular adopted strain, the deformation energy  $E[\text{Def}]$  is 3.15 eV for a system with 64 atoms.

From the deformed tube, a single vacancy can be created at the maximum curvature position (Curv), and the final band structure of the fully relaxed system can be seen in Figure 1c. This step costs, in terms of formation energy ( $E_{\text{Form}}[\text{Vac}]$ ),

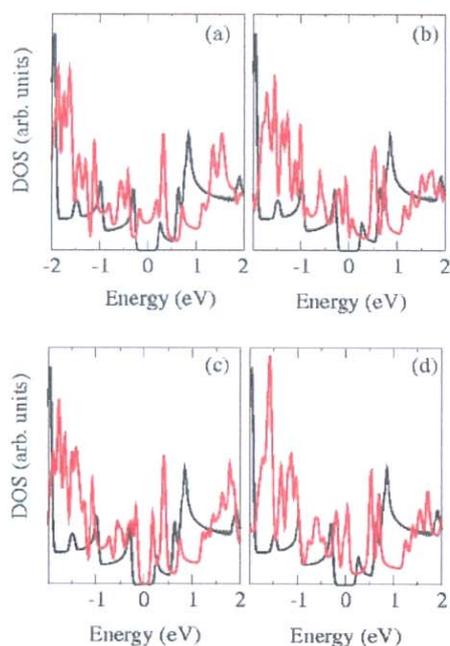


**Figure 1.** Band structures for (a) pure undeformed semiconductor (8,0) SWNT; (b) deformed tube with the minor axis length 70% of the original radius; (c) deformed tube plus a vacancy created at the Curv position; (d) deformed tube plus a vacancy created at the Plan position; (e) undeformed tube with a single vacancy; (f) tube with a vacancy deformed with the vacancy at the Curv region; (g) tube with a vacancy deformed with the vacancy at the Plan region. The values in parentheses correspond to the involved energies in each step of the processes. The dashed lines correspond to  $E_f$ .

4.46 eV. On the other hand, creating the vacancy at the minimum curvature position (Plan) leads to the band structure shown in Figure 1d and the energy cost is significantly higher (7.45 eV). This difference in formation energy between the two positions chosen to create vacancies is associated with the fact that the carbon in the  $sp^2$  configuration is better satisfied in the quasi-planar situation of Plan position than in the mixed  $sp^2$  plus  $sp^3$  configuration present at the Curv position. This makes it relatively easier to break the bonds and to produce the vacancy at the Curv position compared with the Plan position.

Alternatively, from the pure undeformed tube a single vacancy can be created, and the resulting band structure is shown in Figure 1e. An empty level appears in the gap close to the bottom of the conduction band, as expected. The formation energy to produce a single vacancy is 5.59 eV. Observe that this value is intermediate between the obtained values for the vacancies created at the Curv and Plan positions in the previously deformed tubes, as described above. Now, the tube can be deformed in such a way that the vacancy is either at Curv or Plan positions. Figure 1f shows the band structure for Curv position, where it can be seen that there is a band gap. The energy associated with this deformation is 2.63 eV, much less than the amount required to deform the pure tube (3.15 eV). This is a consequence of the fact that the atoms at Curv region have more space to relax and the cost in elastic energy is decreased. For the deformed tube with the vacancy in the Plan position, the band structure is presented in Figure 1g and the deformation energy is 3.64 eV.

It is noticeable to observe that for the configurations associated with the Figure 1 (c, d, f, and g), if the applied strain is removed and the atoms are free to move, the configuration associated with Figure 1e (undeformed tube with a vacancy) is recovered. Also, Figure 1b relaxes back to the geometry of Figure 1a when the strain is removed.



**Figure 2.** Densities of states for: (a) deformed tube plus a vacancy created at the Curv position; (b) deformed tube plus a vacancy created at the Plan position; (c) tube with a vacancy deformed with the vacancy at the Curv region; (d) tube with a vacancy deformed with the vacancy at the Plan region. In all figures, as reference, the dark line is for pure undeformed semiconductor (8,0) SWNT, and the zero corresponds to  $E_f$ .

These results reaffirm the reversible character of the induced deformations.

The reasons why reversing the order of deformation and vacancy creation leads to different structures are: (1) it is easier (2.99 eV in energy) to produce a vacancy at a Curv position than at a Plan position, since the bondings of the tube change locally and become more like  $sp^3$  at the Curv position and more like  $sp^2$  at the Plan position (remember that carbon systems are known to be better accommodated at  $sp^2$  than  $sp^3$  configuration); (2) it is easier (1.01 eV in energy) to promote a deformation with a vacancy present at the Curv region than at the Plan region, since the relaxations are different depending of more or less space to relax the stress of the atoms, especially those at the maximum curvature region. The competition between these two effects makes the path (i) energetically more favorable (0.61 eV) for a final configuration with a vacancy at the Curv region (see Figure 1c and f) and (ii) energetically more favorable (1.37 eV) with a vacancy at the Plan region (see Figure 1d and g). Observe that although, in terms of energetics, the difference per atom is relatively small, the resulting band structures (at least for the first case) are very different.

The densities of states (DOS), as shown in Figure 2 a–d, correspond to the resulting band structures associated to Figure 1c, d, f, and g, respectively. The study of the DOS for the four resulting configurations allows us to understand the relation between the structural and electronic properties of these systems. The resulting DOS at  $E_f$  are absolutely diverse for each case, with direct and easily observable consequences on the transport properties. Observe, for instance, the strong difference between Figure 2a and c. In fact, they differ only in the order of occurrence, since both result deformed with a vacancy at the Curv position. The first presents a substantial DOS at  $E_f$ , and the second preserves the main characteristics of the undeformed pure tube. This is clear evidence that, in terms of energetics and electronic properties, the order of the occurrence alters the final result.

In summary, a simple way, based only on the order of occurrence of radial deformation and vacancy, is proposed to induce fundamental changes on the important electronic properties of the resulting materials. Even considering the difficulties associated with growing these structures in a controlled way, the theoretical study of the appropriate manipulation of such modifications contributes to this rich and low-explored field of nanomaterials science.

**Acknowledgment.** We thank Dr. Antônio J. R. da Silva for helpful suggestions and fruitful discussions, and the CENAPAD-SP for the computer time. This research was supported by CNPq, CAPES, and FAPERGS.

## References

- (1) Gülseren, O.; Yildirim, T.; Ciraci, S.; Kiliç, Ç. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 155410. Maiti, A.; Svizhenko, A.; Anantram, M. P. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 126805. Gülseren, O.; Yildirim, T.; Ciraci, S. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 116802. Rochefort, A.; Avouris, Ph.; Lesane, F.; Salahub, D. R. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 13824.
- (2) Hansson, A.; Paulsson, M.; Stafström, S. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 7639. Igami, M.; Nakanishi, T.; Ando, T. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1999**, *68*, 716.
- (3) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Avouris, Ph. *Carbon Nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications*; Springer-Verlag: Berlin, 2000.
- (4) Fagan, S. B.; da Silva, A. J. R.; Mota, R.; Baierle, R. J.; Fazzio, A. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 33405. Baierle, R. J.; Fagan, S. B.; Mota, R.; da Silva, A. J. R.; Fazzio, A. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 085413.
- (5) Ordejón, P.; Artacho, E.; Soler, J. M. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 10441. Sánchez-Portal, D.; Artacho, E.; Soler, J. M. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *65*, 453.
- (6) Ceperley, D. M.; Alder, B. J. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 566.
- (7) Perdew, J. P.; Zunger, A. *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048.
- (8) Troullier, N.; Martins, J. L. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1993.
- (9) Sankey, O. F.; Niklewski, D. J. *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 3979.
- (10) Artacho, E.; Sánchez-Portal, D.; Ordejón, P.; García, A.; Soler, J. M. *Phys. Status Solidi B* **1999**, *215*, 809.
- (11) Srivastava, D. Menon, M.; Cho, K. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2973.

NL0340374