

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA

Programa de Pós-Graduação em Física.

**ESTUDOS DE PRIMEIROS  
PRINCÍPIOS DE NANOCONES DE BN  
COM  $240^\circ$  DE DISCLINAÇÃO: UMA  
NOVA PROPOSTA ‡**

**Marcelo Pereira Machado**

Tese realizada sob a orientação do Prof.  
Ronaldo Mota apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Física em preenchi-  
mento final dos requisitos para a obtenção  
do grau de Doutor em Ciências.

Santa Maria

2005

---

‡Trabalho financiado pelas agências FAPERGS e CAPES.

*Decifra-me ou te devoro.*

*Édipo Rei*

*Sófocles, 496-406 aC.*

Aos meus pais e minha mulher Patricia.

## Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Ronaldo Mota pela orientação, acompanhamento, discussões, cobranças e aconselhamentos, desde os tempos de mestrado até agora;

Ao Prof. Paulo Piquini, acima de tudo um amigo e colega, pela co-orientação, apoio, confiança e dedicação na gostosa atividade de se fazer Física;

Ao Prof. Celso da Silva, sempre disposto a ajudar e ensinar;

Aos grandes colegas de laboratório, Cibeli, Daniela, Jussane, Leandro, Magela, Mário, Sabrina, Solange e Silvete, pela ajuda na solução de problemas e dificuldades, pelo bom ambiente de trabalho e por terem ajudado a colorir e preencher os momentos de descontração e conversa descompromissada das horas de folga;

Agradeço aos colegas mais novos de iniciação científica Cláudia, James, Leandro, Mauricio e Vágner, que, com sua pouca experiência e dúvidas, colaboraram para o crescimento e fixação do conhecimento previamente adquirido;

Agradeço aos funcionários Newton, Paulo e Saionara pela disposição e boa vontade em resolver os inevitáveis trâmites burocráticos;

Aos meus pais Islairo e Zulma, meus primeiros educadores, pelo incondicional apoio e eventuais sacrifícios, por sua presença constante, pelo amor e carinho dedicados, por darem um real significado à palavra família e me concederem os melhores exemplos que eu poderia ter, como pais, amigos e pessoas. E aos meus irmãos Jaqueline e Júnior, simplesmente por estarem ali;

À minha nova família, sogra (Ana), sogro (Laci), cunhada (Sandra) e cunhado (Marco), e respectivos cônjuges, por terem tão bem me acolhido e por todo apoio e carinho a mim dedicados;

À minha esposa, mulher, companheira e amiga Patricia (Piti), pelo amor, cuidado e cumplicidade. Pela alegria de voltar para a casa no final do dia e pelos sonhos e projetos compartilhados. Pelo sossego e agitação concomitantes, indispensáveis para uma vida equilibrada e decisivos para um bom desempenho profissional;

À Galileu, Newton, Maxwell, Planck, Einstein e, é claro, Schrödinger, entre outros menos famosos, por tudo o que significam para mim, para a humanidade e para a ciência e por serem grandes responsáveis pela existência da divertida ocupação de ser Físico;

Finalmente, agradeço todo suporte dado pelo Programa de Pós-Graduação em Física da UFSM, pelo apoio financeiro das agências CAPES e FAPERGS e pelo ambiente computacional do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD-SP).

## Resumo

Nesta Tese investigamos algumas possíveis formas de fechamento de nanocones de boro e nitrogênio com  $240^\circ$  de disclinação através de análises estruturais e energéticas. Diversos tipos de terminações foram estudadas, as quais se diferenciam tanto pelas estruturas responsáveis pelo fechamento, quanto pela forma com que estas se organizam nas pontas dos cones. Dessa forma, algumas estruturas inovadoras ou já conhecidas, foram classificadas em função de sua estabilidade.

Estudamos algumas possíveis aplicações para os nanocones de boro e nitrogênio através da análise de algumas de suas propriedades, tais como a distribuição de carga eletrônica nas pontas das estruturas, as densidades de estados próximas ao nível de Fermi e a localização geométrica de estados particulares como o último orbital ocupado e o primeiro orbital desocupado. Além disso, foram observadas as respostas dessas propriedades à aplicação de um campo elétrico externo.

Com a finalidade de realizarmos tais análises, utilizamos uma abordagem teórica baseada em cálculos de primeiros princípios com o uso da Teoria do Funcional da Densidade dentro da aproximação da densidade local. Os cálculos foram realizados através dos programas GAUSSIAN 98, TURBOMOLE e SIESTA.

Atualmente, existem muitas questões envolvendo as formas de fechamento de estruturas cônicas constituídas por átomos de boro e nitrogênio, situação contrária àquela para os nanocones constituídos de carbono, muito bem definidos. Neste trabalho tentamos ajudar a preencher essa lacuna, respondendo à algumas questões e

sugerindo novas formas de fechamento e, conseqüentemente, novas estruturas cônicas.

Tais estruturas apresentam boas possibilidades de aproveitamento em dispositivos eletrônicos, tanto como emissores de campo quanto como sondas em microscopia eletrônica.

# Abstract

In this Thesis we investigate several possibilities for the cap closure mechanism of the  $240^\circ$  disclination boron-nitride nanocones through the energetics and structural analysis. Several cones' terminations were studied, which are different amongst each other due to the type of closing structure as well as the arrangement of them. In this way, some structures were classified in terms of their stabilities.

In order to study some possible applications of the boron-nitride nanocones, we analyze the electronic charge distribution at the cones' tips, the densities of states near the Fermi energy and the geometric localizations for some particular states like the highest occupied orbital and the lowest unoccupied orbital. In addition, the responses of these properties from the application of an external electric field, were analyzed.

To perform such analysis we have used a theoretical approach based on first-principles calculations within the Density Functional Theory and local density approximation. The calculations were done with the use of GAUSSIAN 98, TURBO-MOLE and SIESTA codes.

There are still many questions about how the conical structures constituted by boron and nitrogen atoms are closed, in contrast with the well defined situation for the carbon conical structures. In this work we tried to fill this lack of information, answering some questions and suggesting new types of caps closure.

Such structures presents good possibilities to be used as electronic devices, as field emitters or as probes for electronic microscopy.



# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Nanotubos de carbono . . . . .	1
1.2	Nanocones de carbono . . . . .	7
1.2.1	Propriedades eletrônicas dos nanocones de carbono . . . . .	10
1.3	Nanotubos de boro e nitrogênio . . . . .	11
1.4	Nanocones de boro e nitrogênio . . . . .	13
<b>2</b>	<b>Metodologia</b>	<b>18</b>
2.1	A aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	19
2.2	A teoria do funcional da densidade . . . . .	20
2.3	O primeiro teorema de Hohenberg e Kohn . . . . .	22
2.4	O segundo teorema de Hohenberg e Kohn . . . . .	24
2.5	As equações auto-consistentes de Kohn-Sham . . . . .	26
2.6	A aproximação da densidade local . . . . .	31
2.7	Pseudopotencial . . . . .	33
2.8	O Hamiltoniano . . . . .	39

---

2.9	Os orbitais atômicos . . . . .	42
<b>3</b>	<b>Nanocones de boro e nitrogênio com 240° de disclinação</b>	<b>46</b>
3.1	Introdução . . . . .	46
3.2	Estrutura geométrica e molecular do nanocone . . . . .	48
3.3	Energética . . . . .	52
3.4	Propriedades eletrônicas . . . . .	58
3.5	Resposta eletrônica a um $\vec{E}$ externo . . . . .	60
3.6	A distribuição de carga nos nanocones . . . . .	65
3.7	O efeito do $\vec{E}$ externo sobre a geometria . . . . .	72
3.8	Localização do HOMO e LUMO nos cones 4-P e 2-QH . . . . .	74
3.9	A distribuição de carga nos nanocones 4-P e 2-QH . . . . .	75
<b>4</b>	<b>Conclusões</b>	<b>81</b>
	Apêndice A . . . . .	91

# Lista de Tabelas

1.1	O número de anéis pentagonais, defeitos em uma rede hexagonal de grafeno, está diretamente relacionado aos valores para os ângulos de disclinação e ângulos dos cones. . . . .	9
3.1	Valores médios de carga eletrônica para os átomos de B ( $Q_B$ ), N ( $Q_N$ ) e para o par BN ( $(Q_B + Q_N)$ ), para os cones terminados em BN, BB e NN. A diferença de carga eletrônica por átomo é dada por $((Q_N - Q_B)/2)$ . . . . .	68
3.2	Variações totais das concentrações de carga média nos átomos de B e N em diferentes camadas de átomos, para os cones terminados em BN, BB e NN, devidas à aplicação de um campo elétrico de $1.7 \text{ V/\AA}$ . . . . .	71
3.3	Deslocamentos atômicos ( $\text{\AA}$ ) para os átomos da ponta do cone 4-P, como resultado da aplicação de um campo elétrico igual a $1.7 \text{ V/\AA}$ . . . . .	74
3.4	Deslocamentos atômicos ( $\text{\AA}$ ) para os átomos da ponta do cone 2-QH, como resultado da aplicação de um campo elétrico igual a $1.7 \text{ V/\AA}$ . . . . .	75

- 
- 3.5 Valores médios de carga eletrônica para os átomos de B ( $Q_B$ ), N ( $Q_N$ ) e para o par BN ( $(Q_B + Q_N)$ ), para os cones 4-P e 2-QH. A diferença de carga eletrônica média entre átomos vizinhos de B e N, dentro de uma mesma camada, é dada por  $((Q_N - Q_B)/2)$ . . . . . 78
- 3.6 Variações totais das concentrações de cargas médias nos átomos de B e N para diferentes camadas de átomos, para os cones 4-P e 2-QH, devidas à aplicação de um campo elétrico igual a  $1.7 \text{ V/\AA}$ . . . . . 79

# Lista de Figuras

1.1	Nanotubos de carbono (a) com múltiplas camadas e (b) com camadas únicas e diferentes quiralidades . . . . .	2
1.2	(a) Vetor e ângulo quirais em nanotubos de carbono e (b) alguns valores possíveis para $C_h$ [12]. . . . .	3
1.3	(a) nanotubo <i>armchair</i> , (b) nanotubo <i>zigzag</i> e (c) nanotubo quiral . . . . .	5
1.4	(a) Extração de uma seção de $60^\circ$ de uma folha de grafeno. (b) A incorporação de um único defeito pentagonal na folha de grafeno resulta na formação de uma estrutura cônica. (c) Imagem de microscopia eletrônica de alta resolução de um nanocone com três pentágonos em seu ápice [18]. . . . .	8
1.5	Um cone pode ser obtido através de uma operação onde um setor de ângulo $D_\theta$ (o ângulo de disclinação), múltiplo inteiro de $60^\circ$ , é removido de uma folha plana e os dois (ou mais) lados da folha são juntos novamente. Cada coluna da figura mostra uma dessas disclinações ( $a_1$ ) $60^\circ$ , ( $b_1$ ) $120^\circ$ , ( $c_1$ ) $180^\circ$ e ( $d_1$ ) $240^\circ$ , com seus respectivos isômeros (índices 2 a 4). . . . .	15

- 
- 3.1 Imagem HRTEM (*high-resolution transmission electron micrographs*) de duas estruturas contendo nanocones de BN com disclinação de  $240^\circ$  empilhados [49]. . . . . 49
- 3.2 Cone com  $240^\circ$  de disclinação e ângulo do ápice igual a  $38.9^\circ$  onde o único defeito é o anel contendo apenas dois membros no ápice. Duas orientações (separadas de  $90^\circ$ ) em relação ao eixo de disclinação são mostradas, (a) *zigzag* e (b) *armchair* [49]. . . . . 50
- 3.3 Folha bidimensional, que dará origem ao cone de BN apresentando quatro cortes de  $60^\circ$ . Os átomos externos em (a) e (b) serão sobrepostos dando origem a dois pentágonos na ponta do cone, enquanto que os átomos externos em (c) e (d) formarão ligações dando origem aos dois pentágonos restantes, localizados na ponta do cone. Os demais átomos no corpo do cone, formarão hexágonos. . . . . 51
- 3.4 (a) Nanocone de BN, com  $240^\circ$  de disclinação, em duas perspectivas laterais rotacionadas de  $90^\circ$  uma em relação a outra, apresentando quatro pentágonos na ponta e ápice formado por dois átomos, os quais podem ser (b) B-N, (c) B-B e (d) N-N. . . . . 52

- 3.5 Nanocones de carbono (em visão lateral e superior) apresentando diferentes arranjos atômicos em suas pontas, com (a) somente hexágonos com dois átomos bi-coordenados (com ligações incompletas) em seu ápice; (b) um quadrado, dois pentágonos e dois hexágonos sendo todos os átomos tri-coordenados; (c) quatro pentágonos compartilhando dois átomos tri-coordenados em seu ápice. . . . . 54
- 3.6 Representação esquemática dos cones (a) 4-P e (b) 2-QH em visões laterais. Os mesmos cones são mostrados em  $(a_1)$  e  $(b_1)$  rotacionados de  $90^\circ$  em relação aos primeiros. As pontas dos cones 4-P e 2-QH são mostradas em (c) e (d), respectivamente. Uma divisão dos cones em camadas de átomos é mostrada. A camada denominada 4 em (b) é ausente em (a). . . . . 55
- 3.7 DOS para (a) Uma folha gráfica de BN e três nanocones com diferentes terminações: (b) B-N, (c) B-B e (d) N-N. As setas destacam os estados localizados e ressonantes próximos ao nível de Fermi. . . . 59
- 3.8 Densidades de estados para o cone terminado em uma ligação B-N sob campos de: (a)  $0 \text{ V/\AA}$ , (b)  $0.565 \text{ V/\AA}$  e (c)  $1.13 \text{ V/\AA}$ . . . . . 61
- 3.9 Densidades de estados para o cone terminado em uma ligação B-B sob campos de: (a)  $0 \text{ V/\AA}$ , (b)  $0.565 \text{ V/\AA}$  e (c)  $1.13 \text{ V/\AA}$ . . . . . 62
- 3.10 Densidades de estados para o cone terminado em uma ligação N-N sob campos de: (a)  $0 \text{ V/\AA}$ , (b)  $0.565 \text{ V/\AA}$  e (c)  $1.13 \text{ V/\AA}$ . . . . . 63

- 3.11 (a) Visões laterais da estrutura do cone, rotacionadas de  $90^\circ$  uma em relação a outra. As camadas de átomos são mostradas de forma esquemática. As pontas são constituídas por quatro pentágonos e ápices com dois átomos bi-coordenados: (b)BN, (c) BB e (d) NN. . . . . 67
- 3.12 Variações das concentrações de carga médias para os átomos de B e N em diferentes camadas para cones terminados em (a) BN, (b) BB e (c) NN sob campos elétricos variando de 0 a  $1.7 \text{ V/\AA}$ . . . . . 70
- 3.13 Visões superiores das pontas (a) 4-P e (b) 2-QH. Os átomos  $B_1$  e  $N_1$  são os átomos nos ápices, com seus vizinhos em camadas subjacentes nomeados de (a)  $B_2$  a  $B_6$ ,  $N_2$  a  $N_6$  e (b)  $B_2$  a  $B_8$ ,  $N_2$  a  $N_8$ , respectivamente. . . . . 73
- 3.14 Localização do HOMO e LUMO para o cone 2-QH sob campo elétrico igual a zero ( $(a_1)$ ,  $(a_2)$ ) e sob campo elétrico igual a  $1.7 \text{ V/\AA}$  ( $(b_1)$ ,  $(b_2)$ ). As posições relativas dos cones é ilustrada pelas linhas pontilhadas. As posições dos átomos de B e N, para todos os cones, são iguais àquelas ilustradas em  $(a_1)$ . . . . . 76
- 3.15 Localização do HOMO e LUMO para o cone 4-P sob campo elétrico igual a zero ( $(a_1)$ ,  $(a_2)$ ) e sob campo elétrico igual a  $1.7 \text{ V/\AA}$  ( $(b_1)$ ,  $(b_2)$ ). As posições relativas dos cones é ilustrada pelas linhas pontilhadas. As posições dos átomos de B e N, para todos os cones, são iguais àquelas ilustradas em  $(a_1)$ . . . . . 77



# Capítulo 1

## Introdução

Filamentos gráfiticos podem se curvar para formar muitas estruturas interessantes tais como fullerenos, nanotubos e cones. Nesta seção, faremos um pequeno histórico de algumas dessas estruturas, mais especificamente dos nanotubos e nanocones, tanto os constituídos de carbono (C) quanto seus equivalentes de boro e nitrogênio (B e N).

### 1.1 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (NC), descobertos por Sumio Iijima em 1991 [1] (figura 1.1), apresentam propriedades físico-químicas únicas e potencial aplicativo bastante promissor, possuindo atualmente as maiores dureza e flexibilidade conhecidas, entre todos os materiais da Terra [2–9]. Os primeiros nanotubos observados apresentavam um arranjo coaxial com alguns nanômetros de diâmetro. Tais tubos foram chamados de nanotubos de múltiplas camadas (MWNT - *multiwalled nanotubes*), sendo o

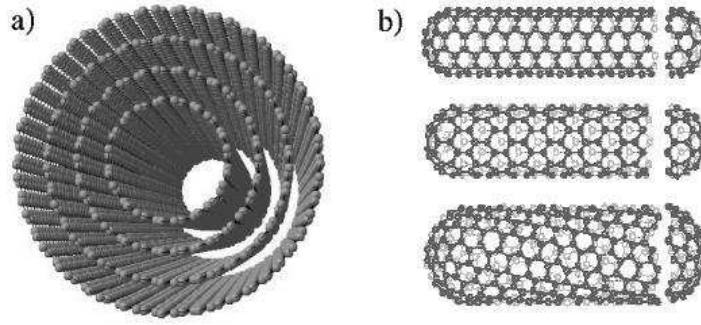


Figura 1.1: Nanotubos de carbono (a) com múltiplas camadas e (b) com camadas únicas e diferentes quiralidades

espaço entre os tubos (coaxiais) muito próximo à distância entre camadas de grafeno na estrutura do grafite. Nesse arranjo, devido a interação de van der Waals entre os tubos, a transferência eletrônica entre os tubos é desprezível.

Em 1993, dois anos após a observação dos MWNT, foram produzidos concomitantemente por Iijima et al. [10] e Bethune et al. [11] os nanotubos de paredes únicas (SWNT - *single-walled nanotubes*), com diâmetros a partir de 1 nm e comprimentos de alguns micrômetros.

Existe um número considerável de possíveis estruturas atômicas para os tubos grafíticos. Cada estrutura pode ser obtida enrolando-se uma folha de grafeno, sendo esta estrutura unicamente especificada pelo seu diâmetro e o grau de arranjo helicoidal dos hexágonos. O grafeno é uma rede hexagonal bidimensional, cujos vetores da base  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são relacionados com o parâmetro de rede ( $a$ ) e a distância entre os átomos de C ( $a_{C-C}$ ) por:  $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}a_{C-C} = 2.46\text{Å}$ , onde  $a_{C-C} = 1.42\text{Å}$ .

A determinação da estrutura atômica do nanotubo depende unicamente do vetor

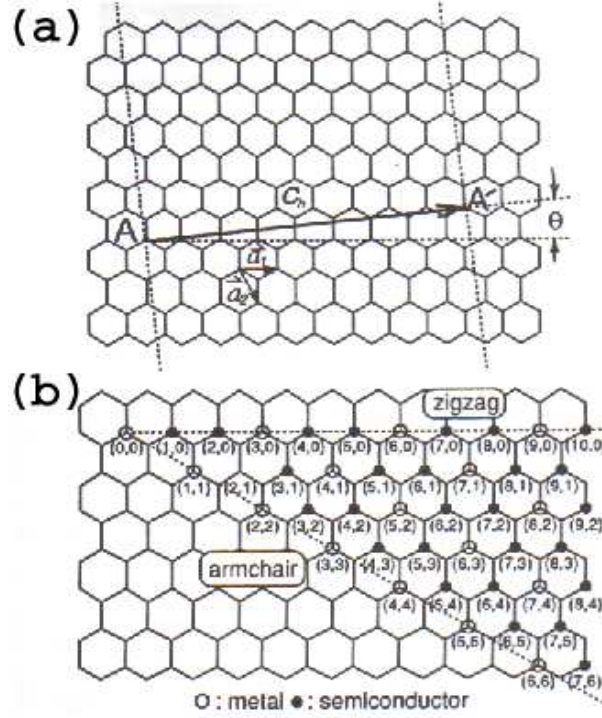


Figura 1.2: (a) Vetor e ângulo quirais em nanotubos de carbono e (b) alguns valores possíveis para  $C_h$ [12].

quiral  $\vec{C}_h$ , definido por  $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m)$ , onde  $n$  e  $m$  são inteiros e assumem os valores  $0 \leq m \leq n$ , como mostrado na figura 1.2.

A partir do vetor quirais  $\vec{C}_h$  determina-se o diâmetro e o ângulo quiral do nanotubo [12]. O diâmetro do tubo é dado por  $d_t = \frac{L}{\pi}$  onde  $L$  é a medida da circunferência do tubo ( $L = |\vec{C}_h|$ ). Dessa forma:

$$d_t = \frac{L}{\pi} = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}. \quad (1.1)$$

O ângulo quiral é definido como o ângulo formado entre os vetores  $\vec{C}_h$  e  $\vec{a}_1$ ,

$$\cos\theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h||\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}, \quad (1.2)$$

onde  $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ .

O vetor de translação  $\vec{T}$  é normal ao vetor quiral e é dado por  $\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2)$ , onde  $t_1$  e  $t_2$  são relacionados com os índices (n,m) por

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R}, t_2 = -\frac{2n + m}{d_R}. \quad (1.3)$$

O módulo de  $\vec{T}$  corresponde ao comprimento do tubo  $|\vec{T}| = \frac{\sqrt{3}|\vec{C}_h|}{d_R}$  onde  $d_R$  é igual a  $d$  se  $(n - m)$  for um múltiplo inteiro de  $3d$ , sendo  $d$  o máximo divisor comum de (n,m).

A célula unitária de um nanotubo é, dessa forma, definida pelo produto vetorial  $\vec{C}_h X \vec{T}$ . O número de hexágonos por célula unitária (N) é definido como:

$$N = \frac{|\vec{C}_h X \vec{T}|}{|\vec{a}_1 X \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R} = \frac{2L^2}{a^2 d_R}. \quad (1.4)$$

Assim, na rede direta, o vetor unitário é definido por  $\vec{R} = (\vec{a}_1, \vec{a}_2)$  em coordenadas cartesianas x e y, com

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right)a, \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right)a. \quad (1.5)$$

No espaço recíproco, os vetores da rede recíproca ao longo da circunferência e ao longo do eixo do tubo,  $\vec{K}_1$  e  $\vec{K}_2$ , respectivamente, são obtidos por  $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , onde  $\vec{R}_i$  são vetores da rede direta. Dessa forma, os vetores  $\vec{K}_1$  e  $\vec{K}_2$  são dados por:

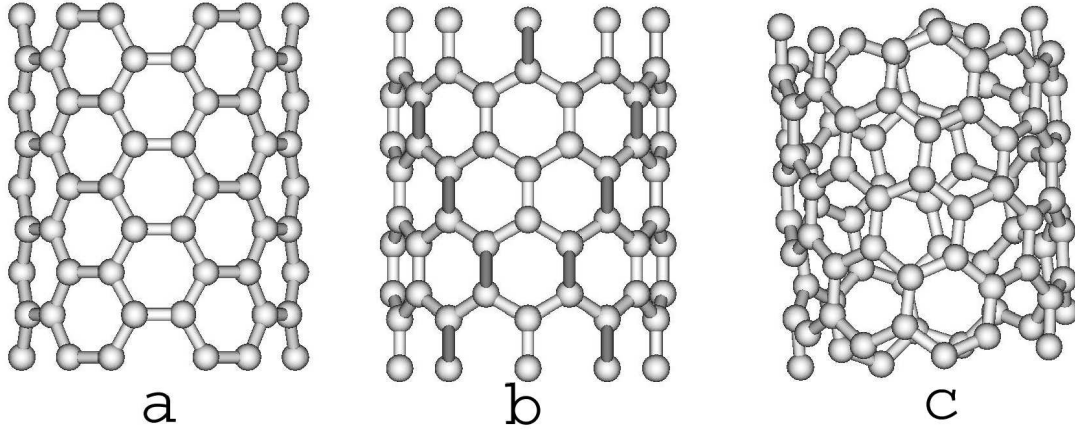


Figura 1.3: (a) nanotubo *armchair*, (b) nanotubo *zigzag* e (c) nanotubo quiral

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2), \vec{K}_2 = \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 + n\vec{b}_2), \quad (1.6)$$

com  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  dados por

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, 1\right)\frac{2\pi}{a}, \vec{b}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, -1\right)\frac{2\pi}{a}. \quad (1.7)$$

Dessa forma, uma folha de grafeno pode ser enrolada basicamente de três formas diferentes para obtenção de nanotubos: com um ângulo  $\theta = 30^\circ$  obtém-se os tubos  $(n,n)$ , chamados de *armchair* (figura 1.3 (a)); com um  $\theta = 0^\circ$  tem-se os tubos  $(n,0)$ , do tipo *zigzag* (figura 1.3 (b)) e, finalmente, com um ângulo  $0^\circ < \theta < 30^\circ$  temos os tubos quirais  $(n,m)$  (figura 1.3 (c)).

Estudos teóricos [13, 14] e experimentais [15] mostraram que dependendo do diâmetro e quiralidade o tubo é metálico ou semicondutor. Esse comportamento pode ser qualitativamente explicado em termos da estrutura de banda do grafeno

bidimensional e dos vetores de onda discretos permitidos pelas condições de contorno nos tubos. Em virtude disso, heterojunções do tipo metal/semicondutor, semicondutor/semicondutor ou semicondutor/metal/semicondutor foram investigadas em estudos teóricos e experimentais [16, 17]. Tais heterojunções são baseadas na inserção de pares pentágonos-heptágonos entre nanotubos de helicidades diferentes e diâmetros similares. Tanto os anéis pentagonais quanto os heptagonais, têm o poder de alterar a helicidade dos nanotubos, sendo que os primeiros tendem a gerar estruturas cônicas enquanto que os segundos formam estruturas tipo sela.

Uma característica interessante ocorre perto da extremidade dos nanotubos, a qual é derivada do fechamento dos cilindros de grafeno pela incorporação de defeitos topológicos, tais como pentágonos, na rede hexagonal de carbono. Estruturas de fechamento complexas, como pontas agudas de formato cônico, podem aparecer devido à maneira como os pentágonos estão distribuídos próximos a extremidade. É sugerido que as extremidades dos nanotubos devem apresentar estruturas eletrônicas diferentes das apresentadas pelo corpo do tubo devido à presença de defeitos topológicos [18]. Mudanças na estrutura eletrônica, induzidas por defeitos nas pontas, são importantes por várias razões. Por exemplo, as propriedades de emissão de campo dos nanotubos, as quais foram recentemente demonstradas [19], podem ser fortemente influenciadas pela presença de estados ressonantes localizados [20].

Uma pergunta que pode ser feita em relação ao fechamento de nanotubos é como suas densidades locais de estados são afetadas pela incorporação de defeitos na rede de carbono. Para responder essa e outras perguntas, havia necessidade de um estudo

mais detalhado das estruturas utilizadas para o fechamento dos nanotubos, as quais foram denominadas nanocones.

## 1.2 Nanocones de carbono

A ocorrência de nanocones tem sido usada para investigar a nucleação e crescimento de estruturas curvas de carbono, sugerindo fortemente que a presença de pentágonos deve desempenhar um papel fundamental nesse processo. Quando um defeito pentagonal é introduzido em uma folha de grafite, através da extração de uma seção de  $60^\circ$  dessa folha, temos a formação de um cone (figura 1.4). A presença de pentágonos no ápice do nanocone é análoga a sua ocorrência na topologia da ponta do nanotubo. Tais terminações dos nanotubos têm atraído considerável interesse, uma vez que estados eletrônicos peculiares (picos ressonantes), relacionados a esses defeitos topológicos na rede do grafite, foram previstos teoricamente [21]. Tais picos ressonantes na densidade de estados foram subsequentemente observados em nanotubos de paredes únicas [22] e múltiplas [23].

Nanocones de carbono com ângulos ( $\theta$ ) de  $19^\circ$ ,  $39^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $85^\circ$  e  $113^\circ$  foram observados em uma amostra de carbono gerada por pirólise de hidrocarbonetos [24]. As disclinações totais de todas essas microestruturas gráficas cônicas são múltiplas de  $+60^\circ$ , correspondentes à presença de um dado número ( $P \geq 0$ ) de pentágonos nos ápices dos cones. Considerando-se a simetria da folha de grafite e o teorema de Euler, apenas cinco tipos de cones (no que tange ao valor do ângulo) podem ser criados a partir de uma folha contínua de grafite, correspondente aos valores de  $P$

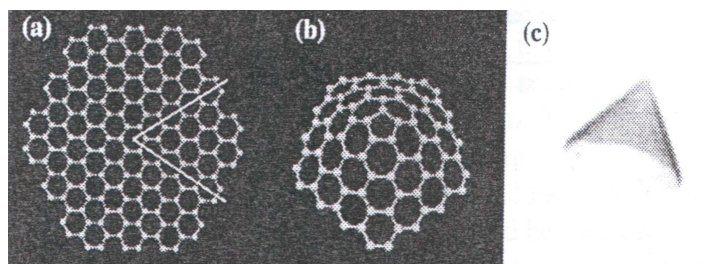


Figura 1.4: (a) Extração de uma seção de  $60^\circ$  de uma folha de grafeno. (b) A incorporação de um único defeito pentagonal na folha de grafeno resulta na formação de uma estrutura cônica. (c) Imagem de microscopia eletrônica de alta resolução de um nanocone com três pentágonos em seu ápice [18].

entre um e cinco. O ângulo do cone ( $\theta$ ) é dado por  $\sin(\theta/2) = 1 - (P/6)$ , levando aos valores mencionados acima para os ângulos dos nanocones, onde discos e tubos fechados correspondem aos valores  $P = 0$  e  $P = 6$ , conforme tabela I.

Ainda assim, podem existir várias configurações para um dado ângulo do nanocone, dependendo da forma que os pentágonos estão arranjados nas pontas cônicas. O nanocone  $113^\circ$  tem apenas um pentágono no centro da ponta e, dessa forma, uma única configuração. As outras estruturas têm, entretanto, dois ou mais isômeros uma vez que os pentágonos podem ser organizados de diversas maneiras. De acordo com a regra do pentágono isolado [*isolated pentagon rule (IPR)*], derivada do estudo dos fullerenos [25], configurações contendo pentágonos isolados levam a isômeros mais estáveis do que aquelas contendo pentágonos agrupados, para nanocones de carbono. Além da IPR, algumas regras simples foram derivadas de cálculos *ab-initio* [26] realizadas para avaliar a estabilidade dos nanocones de carbono contendo pentágonos



Tabela 1.1: O número de anéis pentagonais, defeitos em uma rede hexagonal de grafeno, está diretamente relacionado aos valores para os ângulos de disclinação e ângulos dos cones.

Número de pentágonos	Ângulo de disclinação	Ângulo do cone
0	0°	180°
1	60°	112.86°
2	120°	83.62°
3	180°	60°
4	240°	38.94°
5	300°	19.19°
6	360°	0°

isolados e agrupados. O arranjo de dois pentágonos em uma rede hexagonal pode ser especificado por uma coordenada hexagonal (a,b) com um pentágono em (a,b), e outro em (0,0), como sugerido em Ref. [27]. Nessa notação, os pentágonos vizinhos mais próximos são somente (1,1) coordenados em  $C_{60}$  (todos os pentágonos são conectados por uma ligação C-C) e são (1,1) e (2,0) coordenados em  $C_{70}$  (o último corresponde a dois pentágonos separados por um hexágono). De acordo com cálculos teóricos dentro da teoria do funcional da densidade [26], pentágonos (1,1) levam a estruturas de pontas nanocônicas de carbono mais estáveis do que pentágonos (2,0). Isso é atribuído ao menor *stress* induzido por cada par (1,1) em relação aos pares (2,0).

### 1.2.1 Propriedades eletrônicas dos nanocones de carbono

Em um estudo realizado por Charlier et al. [18], foram investigadas as propriedades eletrônicas de nanocones de carbono contendo de um a cinco pentágonos em seus ápices, sendo que todos os pares de pentágonos foram conectados por uma ligação C-C ou separados por um hexágono. Foi mostrado que a densidade local de estados (LDOS) nos ápices dos nanocones é extremamente dependente da concentração e da topologia dos pentágonos. Cálculos *tight-binding* e *ab-initio* realizados em várias morfologias de nanocones correlacionaram propriedades ressonantes e pronunciadas na LDOS com a incorporação de pentágonos na rede hexagonal de grafite. Tais cálculos mostraram que picos ressonantes e proeminentes encontrados na LDOS nos ápices dos nanocones originam-se principalmente da desordem topológica introduzida na rede hexagonal pela presença dos pentágonos. Além disso, a altura e posição em energia dos estados ressonantes computados depende sensivelmente da posição relativa e grau de confinamento de anéis pentagonais nos ápices dos cones. Conclusões similares já foram obtidas para *caps* (estruturas que fecham os nanotubos) de nanotubos, permitindo a discriminação entre diferentes topologias de fechamento. Densidades de estados também foram calculadas para *nanohorns* (nanochifres) [28], estruturas de carbono em forma de cone com cinco pentágonos no ápice, mostrando diferenças significativas nas densidades de estados (DOS) entre várias morfologias.

Um argumento simples que pode ajudar a elucidar a interação dos anéis pentagonais imersos em uma rede grafítica hexagonal é a LDOS da estrutura. Foi observado

que toda vez que os pentágonos estiverem localizados próximos uns dos outros em uma região confinada da estrutura, a LDOS será o resultado da interação entre os pentágonos individuais. A relação entre a posição dos pentágonos e as estruturas principais na LDOS mostra que estados localizados estão sempre presentes. Isto sugere uma interessante ferramenta experimental para correlacionar a LDOS dos nanocones, a qual pode ser medida experimentalmente usando-se técnicas de espectroscopia de varredura por tunelamento [23, 22], para a topologia do ápice dos nanocones.

Da eletrostática clássica, a região de maior valor de campo de um nanocone imerso em um potencial eletrostático é aquela de maior curvatura, ou seja, a região da ponta, onde a maioria dos pentágonos estão localizados. Para ser um bom candidato para emissão de elétrons por tunelamento em um experimento de emissão de campo, um estado eletrônico deve estar localizado na região de altos campos da estrutura e deve também estar próximo (abaixo ou acima) em energia do nível de Fermi. Mesmo se outros níveis eletrônicos também contribuem para a emissão de campo, a maior parte da corrente emitida deverá vir dos estados próximos ao nível de Fermi, que produzem uma grande LDOS na ponta dos nanocones.

### 1.3 Nanotubos de boro e nitrogênio

Similarmente ao carbono, compostos III-V encontrados na estrutura hexagonal do grafite também podem levar a estruturas tubulares microscópicas. O material III-V com maior similaridade ao carbono é o nitreto de boro (BN), o qual, como o

carbono, é encontrado em estruturas  $sp^2$  e  $sp^3$ . Em virtude disso, combinações estequiométricas de C, B e N também podem ser usadas para criar híbridos gráfiticos do grafite e BN. Devido à ionicidade do BN e o ao seu grande *gap* de energia ( $\approx 5.8$  eV na fase hexagonal), os tubos constituídos desse material apresentam maior uniformidade nas propriedades eletrônicas do que os tubos de carbono. Isso pode ser tecnologicamente vantajoso porque amostras contendo tubos de muitos tamanhos e estruturas diferentes podem ser crescidos com propriedades predeterminadas. Desde que a ionicidade do BN leva a abertura de um *gap* de energia na banda da estrutura hexagonal, quando comparada ao grafite semimetálico, os tubos de BN serão sempre semicondutores quasi-unidimensionais. Da mesma forma como acontece para os nanotubos de carbono, um tubo de BN  $(n, m)$  possui sua quiralidade e diâmetro definidos unicamente por um vetor  $C_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ , o qual conecta dois sítios equivalentes, sendo  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  os vetores unitários da folha tipo grafite. O diâmetro do tubo  $d$  é definido como  $d = |c_h|/\pi = a\sqrt{3(n^2 + m^2 + nm)}/\pi$ , onde  $a = 1.45\text{Å}$  é a distância B-N intra-plano, para a folha hexagonal de BN. Não existe nenhuma distorção dos ângulos de ligação em relação à folha de BN, a não ser aquelas provocadas pela curvatura cilíndrica do tubo. Dessa forma, a curvatura do tubo induz um encolhimento da distância entre primeiros vizinhos. Os tubos de BN também se classificam a partir de sua quiralidade, ou seja, tubos não quirais correspondentes a  $(n, 0)$ , onde  $n$  significa que a circunferência do tubo mantém  $n$  hexágonos. Nos tubos  $(n, n)$  o número de átomos na célula unitária é a mesma para os tubos  $(n, 0)$  mas o raio do tubo é maior. Para um dado  $n$ , a menor célula unitária corresponde

aos tubos  $m = 0$  ou  $m = n$ .

A produção de nanotubos de BN a partir do nitreto de boro hexagonal [29] promoveu a pesquisa em nanoestruturas de BN, com a investigação e proposição desde estruturas tipo fullereno até nanocones. Contudo, existe um problema ainda não totalmente resolvido em relação à forma pela qual tais estruturas seriam formadas. Como foi falado anteriormente, a forma natural de se promover a curvatura de uma folha de grafite é a inclusão de defeitos, ou seja, anéis pentagonais na rede hexagonal do carbono. A dificuldade em se fazer uma analogia direta entre fullerenos de carbono e os possíveis similares de BN é que os anéis pentagonais tornam a alternância entre B e N impossível, desde que qualquer anel pentagonal deve conter, no mínimo, uma ligação homonuclear. Várias propostas e vários estudos tentam solucionar esse problema, desde a inserção de defeitos em formas de anéis quadrados, até a inclusão de algumas ligações homonucleares, com um equilibrado balanço energético entre as mesmas.

## 1.4 Nanocones de boro e nitrogênio

Cones são interessantes porque sua construção a partir de uma superfície bidimensional pode ser unicamente determinada pelos defeitos topológicos localizados em seus ápices. Para uma rede bidimensional com simetria hexagonal, como no carbono grafítico e nitreto de boro hexagonal, os defeitos mais simples são anéis pentagonais ou quadrados. Quando um desses defeitos é inserido em uma rede hexagonal, teremos um cone cujo ângulo do ápice é diretamente relacionado ao

tipo do defeito. Além disso, um ápice de um cone também pode consistir de uma combinação de defeitos. Por mais complicada que essa combinação possa ser, para um arranjo bidimensional com elementos de simetria discretos existirá apenas um número discreto de possíveis ângulos de ápices. Isso pode ser entendido a partir do fato que um cone pode ser obtido através de uma operação onde um setor de ângulo  $D_\theta$  (o ângulo de disclinação) é removido de uma folha plana e os dois lados da folha (cortados) são juntos novamente. A continuidade das ligações químicas usuais na junção é satisfeita apenas se  $D_\theta$  assume certos valores. Um cone pode ser definido por seu ângulo de disclinação, embora o mesmo não permita sempre uma determinação única dos defeitos no ápice.

Na figura 1.5 podemos observar alguns exemplos de possíveis terminações para nanocones de boro e nitrogênio, com quadrados e pentágonos realizando o papel de agentes de curvatura da rede hexagonal do BN. As disclinações mostradas na figura cobrem ângulos entre  $60^\circ$  ( $a_1$ ) e  $240^\circ$  ( $d_1$ ). Para a primeira disclinação considerada temos apenas uma possibilidade, com a formação de um pentágono no ápice do cone. À medida que o ângulo é aumentado a quantidade de isômeros também é aumentada. Para a disclinação de  $120^\circ$  temos: ( $b_1$ ) a formação de um anel quadrado no ápice cercado por hexágonos sem a ocorrência de ligações homonucleares (B-B ou N-N); ( $b_2$ ) dois anéis pentagonais em extremidades opostas do ápice e duas linhas de defeitos com ligações B-B e N-N nos anéis logo abaixo da base dos pentágonos; ( $b_3$ ) dois anéis pentagonais vizinhos e a conseqüente formação de duas linhas defeituosas com ligações N-N imediatamente abaixo das bases dos pentágonos. Notamos

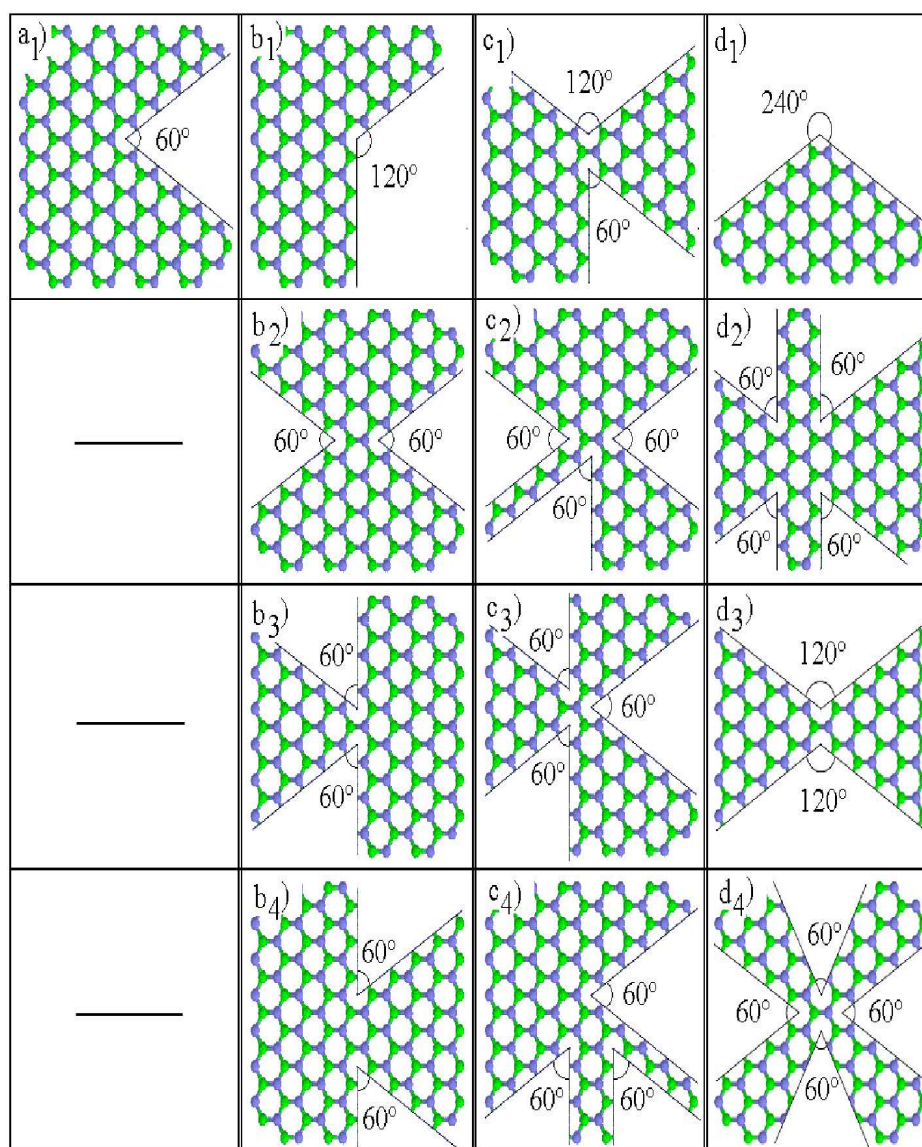


Figura 1.5: Um cone pode ser obtido através de uma operação onde um setor de ângulo  $D_\theta$  (o ângulo de disclinação), múltiplo inteiro de  $60^\circ$ , é removido de uma folha plana e os dois (ou mais) lados da folha são juntos novamente. Cada coluna da figura mostra uma dessas disclinações ( $a_1$ )  $60^\circ$ , ( $b_1$ )  $120^\circ$ , ( $c_1$ )  $180^\circ$  e ( $d_1$ )  $240^\circ$ , com seus respectivos isômeros (índices 2 a 4).

aqui que a orientação dos cortes na rede hexagonal influencia totalmente o tipo de ligação homonuclear resultante na estrutura cônica, uma vez que se invertermos especularmente os cortes em  $(b_3)$  teríamos linhas de defeito do tipo B-B;  $(b_4)$  dois defeitos pentagonais isolados por um anel hexagonal localizado no ápice do cone, com conseqüentes linhas de defeitos do tipo B-B (aqui vale a mesma observação realizada em  $(b_3)$ , ou seja, conforme a orientação dos cortes pode-se variar o tipo de ligação homonuclear). A disclinação correspondente a  $180^\circ$  mostrada em  $(c_1)$  não corresponde a um corte reto de  $180^\circ$  na rede hexagonal, uma vez que tal corte não resultaria na formação de defeitos quadrados ou pentagonais. Assim sendo, obtemos para essa disclinação os seguintes isômeros:  $(c_1)$  dois anéis defeituosos vizinhos, um quadrado e outro pentagonal, correspondentes a cortes de  $120^\circ$  e  $60^\circ$ , respectivamente. Similarmente ao que acontece em  $(b_1)$ , o corte de  $120^\circ$  exime a nova estrutura cônica de ligações homonucleares, as quais ficam associadas ao corte de  $60^\circ$  e podem ser tanto do tipo B-B como N-N, dependendo da orientação do corte;  $(c_2)$  três anéis pentagonais em linha, resultando em um ápice formado por três pentágonos e um hexágono e subseqüentes linhas de defeito N-N associadas aos pentágonos. Mais uma vez é válido relatar que a natureza de tal linha varia conforme a orientação dos cortes;  $(c_3)$  três anéis pentagonais em um arranjo tal que cada anel possui dois pentágonos como primeiros vizinhos, as linhas defeituosas características são formadas a partir da base dos pentágonos;  $(c_4)$  três pentágonos isolados por um anel hexagonal localizado no ápice do cone, sendo que as ligações homonucleares são de naturezas diferentes (duas linhas de defeito tipo N-N e uma do tipo B-B).



Finalmente, são mostrados quatro isômeros para uma disclinação de  $240^\circ$ : ( $d_1$ ) um único corte de  $240^\circ$ . Esse tipo de corte resultará num tipo peculiar de nanocone com um ápice que apresenta ligações incompletas; ( $d_2$ ) quatro cortes de  $60^\circ$  resultando em quatro defeitos pentagonais ligeiramente afastados do ápice do nanocone. Tal posição dos anéis de defeitos confere um caráter mais suave para a curvatura, tornando-a mais arredondada; ( $d_3$ ) dois cortes de  $120^\circ$  resultando na formação de dois anéis quadrados localizados bem no ápice do cone; ( $d_4$ ) quatro cortes de  $60^\circ$ , resultando em quatro pentágonos localizados no ápice do nanocone. O cone ( $d_4$ ) é bastante peculiar no sentido de que, apesar de ser resultado de defeitos pentagonais, o mesmo não apresenta as linhas de defeitos decorrentes de ligações homonucleares, como seus similares em outras disclinações. Tal fato será melhor tratado no decorrer desta Tese.

É evidente, pela discussão acima, que os nanocones de BN constituem um campo bastante rico no que tange a forma com que os mesmos são fechados. O simples fato de serem constituídos de duas espécies atômicas (boro e nitrogênio) faz com que tenhamos uma grande possibilidade de variações para arranjos atômicos e, um problema maior e mais interessante do que para seus similares de carbono, amplamente estudados. Atualmente, o estudo dos nanocones de BN está longe de ser conclusivo e muitas questões ainda não foram respondidas, como quanto a forma pela qual os mesmos são fechados: pentágonos, quadrados, ligações homonucleares ou a ausência delas, são discutidos pela comunidade científica e este trabalho pretende cumprir com sua parcela na tentativa de responder à algumas dessas perguntas.

# Capítulo 2

## Metodologia

Sabemos que o estado de um dado sistema, assim como suas propriedades físicas e químicas, são determinadas pela função de onda do mesmo. Nesse sentido, devemos resolver a equação de Schrödinger

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

onde

$$\begin{aligned} \hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) &= \sum_l \frac{\vec{P}_l^2}{2M_l} + \frac{1}{2} \sum_{w'} \frac{Z_l Z_{l'}}{|\vec{R}_l - \vec{R}_{l'}|} + \sum_i \frac{P_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ &- \sum_{li} \frac{Z_l}{|\vec{R}_l - \vec{r}_i|}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

ou mais resumidamente,

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = T_i(\vec{R}) + V_{ii}(\vec{R}) + T_e(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{ie}(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.3)$$

sendo

$$T_i(\vec{R}) = \sum_l \frac{\vec{P}_l^2}{2M_l}, \text{ o operador energia cinética dos íons,}$$

$V_{ii}(\vec{R}) = \frac{1}{2} \sum_{ll'} \frac{Z_l Z_{l'}}{|\vec{R}_l - \vec{R}_{l'}|}$ , o potencial de interação entre os íons,

$T_e(\vec{r}) = \sum_i \frac{p_i^2}{2}$ , o operador energia cinética dos elétrons,

$V_{ee}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ , o potencial de interação entre os elétrons,

e  $V_{ie}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{li} \frac{Z_l}{|\vec{R}_l - \vec{r}_i|}$ , o potencial de interação elétron-íon.

Para um sistema de muitos corpos, não há solução exata da equação de Schrödinger, assim devem-se utilizar aproximações. A aproximação de Born-Oppenheimer separa o movimento eletrônico do nuclear. Para tratar o problema eletrônico fazemos uso da teoria do funcional da densidade (DFT) com o uso de pseudopotenciais e funções base apropriadas. Tais abordagens serão mais detalhadamente descritas nas seções seguintes.

Para realização dos cálculos desta Tese, foram utilizados os programas SIESTA [30] (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms), TURBOMOLE [31] e GAUSSIAN 98 [32].

## 2.1 A aproximação de Born-Oppenheimer

Esta aproximação desacopla o movimento dos núcleos e elétrons. Tal aproximação baseia-se no fato de que os núcleos possuem valores muito superiores para suas massas, se comparados aos elétrons. Dessa forma, a velocidade dos elétrons é tão maior que a dos núcleos, que pode-se supor que os primeiros reagem instantaneamente aos movimentos dos segundos, ou seja, para cada configuração iônica particular teremos os elétrons em seu estado fundamental. A partir dessa conside-

ração, trata-se o problema da parte eletrônica considerando os núcleos como fixos, e o problema de muitos corpos se reduz a resolução da dinâmica eletrônica.

Na prática, a aproximação de Born-Oppenheimer permite desacoplar a função de onda de muitos corpos como um produto de funções de onda que assume a forma:

$$\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi(\vec{r}; \vec{R})\phi(\vec{R}) \quad (2.4)$$

onde as posições dos núcleos são tratadas como um parâmetro na função de onda eletrônica  $\Psi(\vec{r}; \vec{R})$ .

Assim sendo, pode-se desprezar o termo  $T_i(\vec{R})$  e considerar-se constante o termo  $V_{ii}(\vec{R})$  na equação 2.3, e os termos restantes nessa equação constituem o hamiltoniano eletrônico:

$$\hat{H}_{el}\Psi(\vec{r}) = (T_e(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{ie}(\vec{r}, \vec{R}))\Psi(\vec{r}) = E_{el}\Psi(\vec{r}). \quad (2.5)$$

## 2.2 A teoria do funcional da densidade

A teoria do funcional da densidade [33, 34] é um método variacional que apresenta o maior sucesso no cálculo da estrutura eletrônica de materiais atualmente. Sua aplicabilidade alcança desde átomos, moléculas e sólidos até núcleos e fluidos quânticos e clássicos. Na DFT, a quantidade fundamental do problema é a densidade eletrônica do sistema, em detrimento da função de onda multieletrônica.

Com a utilização da aproximação de Born-Oppenheimer, o problema se reduz a resolução da equação de Schrödinger com o hamiltoniano eletrônico (equação 2.5).

A função de onda dos  $N$  elétrons ( $\Psi(\vec{r})$ ) do sistema deve ser normalizada,

$$\int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N = 1 \quad (2.6)$$

e antissimétrica

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.7)$$

A resolução da equação 2.5 através do método DFT, onde a grandeza fundamental do sistema é a densidade eletrônica, em detrimento da função de onda, reduz o problema de  $3N$  para 3 variáveis.

A teoria de Thomas (1927) e Fermi (1928) diz que para elétrons interagentes se movendo em um potencial externo  $v(\vec{r})$ , a relação entre  $v(\vec{r})$  e a distribuição de densidade  $\rho(\vec{r})$  é:

$$\rho(\vec{r}) = \gamma(\mu - v_{eff}(\vec{r}))^{\frac{3}{2}} \quad (2.8)$$

$$v_{eff} \equiv v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.9)$$

onde  $\gamma = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}$ ,  $\mu$  é o potencial químico independente de  $\vec{r}$  e o segundo termo do lado direito na equação 2.9 é o potencial eletrostático clássico gerado pela densidade  $\rho(\vec{r})$ . É importante observar que a equação 2.8 funciona melhor para sistemas em que a densidade varia lentamente [35]. Além disso, são desprezadas as correlações relativísticas.

A formulação de Thomas-Fermi apresenta um sistema onde a densidade eletrônica é o parâmetro a ser calculado, sendo essa densidade a de um gás de elétrons livres

não interagentes. Além disso, ela não leva em conta cálculos variacionais, bem como não trata o termo de correlação eletrônica. A parte de *exchange* foi adicionada à teoria de Thomas-Fermi em 1931, por Dirac.

## 2.3 O primeiro teorema de Hohenberg e Kohn

Hohenberg e Kohn (HK), a partir da teoria de Thomas-Fermi, estabeleceram a conexão entre a densidade eletrônica e a equação de Schrödinger para muitos corpos. Dessa maneira, obtendo-se a densidade eletrônica do sistema no estado fundamental obtém-se a energia do estado fundamental, de maneira exata.

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn diz que: *A densidade de carga do estado fundamental  $\rho_{ef}(\vec{r})$  de um sistema de elétrons interagentes em um dado potencial externo  $v(\vec{r})$ , determina esse potencial univocamente.*

### Demonstração:

Sendo  $\rho_{ef}(\vec{r})$  a densidade de um dado estado fundamental não degenerado de  $N$  elétrons no potencial  $v_1(\vec{r})$  correspondente ao estado fundamental  $\psi_1$  e energia  $E_1$ .

Então:

$$E_1 = \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle = \int v_1(\vec{r}) \rho_{ef}(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \psi_1 | T + V_{ee} | \psi_1 \rangle \quad (2.10)$$

onde  $H_1$  é o hamiltoniano total correspondente a  $v_1$  e  $T$  e  $V_{ee}$  são os operadores cinético e energia de interação elétron-elétron, respectivamente. Assumimos agora que existe um segundo potencial  $v_2(\vec{r})$ , não igual a  $v_1(\vec{r}) + cte$ , com estado fundamental  $\psi_2$ , necessariamente  $\psi_2 \neq e^{i\theta} \psi_1$  o qual resulta na mesma  $\rho_{ef}(\vec{r})$ . Dessa

forma

$$E_2 = \int v_2(\vec{r})\rho_{ef}(\vec{r})d\vec{r} + \langle \psi_2 | T + V_{ee} | \psi_2 \rangle \quad (2.11)$$

Desde que  $\psi$  é assumida ser não degenerada, o princípio variacional de Rayleigh-Ritz resulta

$$\begin{aligned} E_1 < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle &= \int v_1(\vec{r})\rho_{ef}(\vec{r})d\vec{r} + \langle \psi_2 | T + V_{ee} | \psi_2 \rangle \\ &= E_2 + \int (v_1(\vec{r}) - v_2(\vec{r}))\rho_{ef}(\vec{r})d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} E_2 < \langle \psi_1 | H_2 | \psi_1 \rangle &= \int v_2(\vec{r})\rho_{ef}(\vec{r})d\vec{r} + \langle \psi_1 | T + V_{ee} | \psi_1 \rangle \\ &= E_1 + \int (v_2(\vec{r}) - v_1(\vec{r}))\rho_{ef}(\vec{r})d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Somando-se as equações 2.12 e 2.13 chega-se à contradição

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2. \quad (2.14)$$

Dessa forma, é provada, por absurdo, a inexistência de um segundo potencial diferente de  $v_1(\vec{r}) + cte$  que resulte na mesma  $\rho_{ef}(\vec{r})$ .

Além disso,  $\rho_{ef}(\vec{r})$  determina o número de elétrons,  $N$

$$N = \int \rho_{ef}(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.15)$$

Desde que  $\rho_{ef}(\vec{r})$  determina simultaneamente  $N$  e  $v(\vec{r})$ , ele resolve completamente o hamiltoniano, e todas as propriedades dele derivadas, mesmo na presença de perturbações externas como campos eletromagnéticos. Essa teoria pode ser entendida para o caso do estado fundamental degenerado e também é válida para o caso especial de elétrons não interagentes.

## 2.4 O segundo teorema de Hohenberg e Kohn

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn diz que: *A energia do estado fundamental obedece a um princípio variacional e é mínima para a densidade  $\rho(\vec{r})$  correta.*

A propriedade mais importante de um estado fundamental eletrônico é a sua energia  $E_{ef}$  a qual podemos calcular pelo princípio variacional

$$E_{ef} = \min_{\psi} \langle \psi | H | \psi \rangle. \quad (2.16)$$

Considerando  $N$  elétrons movendo-se em um potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$ , o hamiltoniano é dado por

$$H = T + V_{ee} + \sum_{i=1}^N v_{ext}(\vec{r}_i) \quad (2.17)$$

onde  $T$  e  $V_{ee}$  são os operadores cinético e interação entre os elétrons, respectivamente. Levy [36] define um funcional universal, desde que o funcional não se refira a nenhum sistema específico e nenhum potencial específico

$$F[\rho] = \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | T + V_{ee} | \psi \rangle, \quad (2.18)$$

ou

$$F[\rho] = \langle \psi_{min}^{\rho} | T + V_{ee} | \psi_{min}^{\rho} \rangle \quad (2.19)$$

onde o mínimo é tomado sobre todo  $\psi$  que resulta  $\rho$ . A densidade  $\rho$  em cada posição  $\vec{r}_1$  é definida como

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_N \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N). \quad (2.20)$$



O segundo teorema de Hohenberg-Kohn diz que:

$$E[\rho] \equiv \int d\vec{r} v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + F[\rho] \geq E_{ef}, \quad (2.21)$$

e,

$$\int d\vec{r} v_{ext}(\vec{r})\rho_{ef}(\vec{r}) + F[\rho_{ef}] = E_{ef}. \quad (2.22)$$

**Demonstração:**

Escrevendo  $v = \sum_{i=1}^N v_{ext}(r_i)$  temos

$$\int d\vec{r} v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + F[\rho] = \langle \psi_{min}^\rho | v + T + V_{ee} | \psi_{min}^\rho \rangle \geq E_{ef}, \quad (2.23)$$

de acordo com a propriedade de mínimo do estado fundamental. Usando essa propriedade novamente, temos

$$E_{ef} = \langle \psi_{ef} | v + T + V_{ee} | \psi_{ef} \rangle \leq \langle \psi_{min}^{\rho_{ef}} | v + T + V_{ee} | \psi_{min}^{\rho_{ef}} \rangle. \quad (2.24)$$

Agora, subtraindo a interação com o potencial externo, temos

$$\langle \psi_{ef} | T + V_{ee} | \psi_{ef} \rangle \leq \langle \psi_{min}^{\rho_{ef}} | T + V_{ee} | \psi_{min}^{\rho_{ef}} \rangle. \quad (2.25)$$

A equação acima é verdadeira apenas quando

$$\langle \psi_{ef} | T + V_{ee} | \psi_{ef} \rangle = \langle \psi_{min}^{\rho_{ef}} | T + V_{ee} | \psi_{min}^{\rho_{ef}} \rangle. \quad (2.26)$$

Então temos

$$\begin{aligned} E_{ef} &= \int d\vec{r} v_{ext}(\vec{r})\rho_{ef}(\vec{r}) + \langle \psi_{ef} | T + V_{ee} | \psi_{ef} \rangle \\ &= \int d\vec{r} v_{ext}(\vec{r})\rho_{ef}(\vec{r}) + \langle \psi_{min}^{\rho_{ef}} | T + V_{ee} | \psi_{min}^{\rho_{ef}} \rangle \\ &= \int d\vec{r} v_{ext}(\vec{r})\rho_{ef}(\vec{r}) + F[\rho_{ef}]. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Dessa forma, o segundo teorema de Hohenberg-Kohn é provado. Segue da equação 2.26 que se o estado fundamental é não degenerado, então  $\psi_{min}^{\rho_{ef}} = \psi_{ef}$ . Se o estado fundamental é degenerado,  $\psi_{min}^{\rho_{ef}}$  é igual a uma das funções de onda do estado fundamental, e as outras podem ser, também, obtidas. A densidade do estado fundamental determina, então, as funções de onda do estado fundamental, das quais todas as propriedades (incluindo a energia do estado fundamental) podem ser calculadas. Essas propriedades são funcionais da densidade. Mas esses teoremas não nos dizem a forma da dependência funcional da energia em relação a densidade. Hohenberg e Kohn apenas afirmam que  $\langle V_{ee} \rangle$  em relação ao estado fundamental, pode ser escrito como

$$\langle \psi_{ef} | V_{ee} | \psi_{ef} \rangle = \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho_{ef}(\vec{r}) \rho_{ef}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (2.28)$$

mas não fornece a representação da densidade da energia cinética dos elétrons. Nesse ponto Kohn-Sham apresentam um conjunto de equações de partículas únicas, as quais grandemente remediaram o problema envolvendo a forma da energia cinética e foi um dos grandes passos no desenvolvimento da DFT.

## 2.5 As equações auto-consistentes de Kohn-Sham

As equações auto-consistentes de Kohn-Sham são muito similares as de Hartree para partículas únicas, para uma descrição aproximada da estrutura eletrônica de átomos.

As equações de Hartree são as seguintes

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_H(\vec{r})\right\}\phi_j(\vec{r}) = E_j\phi_j(\vec{r}) \quad (2.29)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\vec{r})|^2 \quad (2.30)$$

$$v_H(\vec{r}) = -\frac{Z}{r} + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.31)$$

onde, na equação 2.29,  $j$  denota ambos os números quânticos espacial e de *spin*,  $\rho(\vec{r})$  na equação 2.30 é a densidade média (para a qual, no estado fundamental, a soma ocorre sobre  $N$  mais baixos autovalores) e,  $v_H(\vec{r})$ , na equação 2.31 é o potencial efetivo de uma partícula. Na expressão para  $v_H(\vec{r})$ , o primeiro termo representa o potencial devido a um núcleo de número atômico  $Z$  e o segundo termo representa o potencial devido à distribuição de densidade média  $\rho(\vec{r})$ .

Para resolver essas equações pode-se começar por uma primeira aproximação, por exemplo a teoria de Thomas-Fermi, construindo-se  $v_H(\vec{r})$ , resolvendo-se a equação 2.29 e recalculando-se  $\rho(\vec{r})$  através da equação 2.30, obtendo-se uma nova densidade. O processo reinicia, até que um critério de convergência seja satisfeito.

A equação diferencial de Hartree toma a forma da equação de Schrödinger para elétrons não interagentes movendo-se em um potencial externo  $v_{eff}$ . Então, para tal sistema, o princípio variacional de HK torna-se

$$E_{v(\vec{r})}[\rho] \equiv \int d\vec{r} v(\vec{r})\rho(\vec{r}) + T[\rho(\vec{r})] \geq E_{ef}, \quad (2.32)$$

onde  $T[\rho(\vec{r})]$  é a energia cinética do estado fundamental de elétrons não interagentes com distribuição de densidade  $\rho(\vec{r})$ .

Deseja-se que a equação 2.30 seja estacionária em relação às variações de  $\rho(\vec{r})$ , e que mantenha o número total de elétrons constante. A equação de Euler-Lagrange para esse propósito é

$$\delta E_v[\rho(\vec{r})] \equiv \int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ v(\vec{r}) + \frac{\delta T[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} \Big|_{\rho=\rho_{ef}} - \epsilon \right\} d\vec{r} = 0, \quad (2.33)$$

onde  $\rho_{ef}$  é o estado fundamental exato para  $v(\vec{r})$  e  $\epsilon$  é um multiplicador de Lagrange, que assegura a conservação do número de partículas. Nesse caso, a energia do estado fundamental e a densidade podem ser obtidas pela resolução das equações de uma partícula

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) - E_j\right)\phi_j(\vec{r}) = 0 \quad (2.34)$$

$$\rho_{ef}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\vec{r})|^2 \quad (2.35)$$

$$E_{ef} = \sum_j E_j. \quad (2.36)$$

Para igualar essa descrição com o caso de elétrons interagentes, Kohn-Sham escrevem o funcional  $F[\rho(\vec{r})]$  na seguinte forma

$$F[\rho(\vec{r})] \equiv T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{tc}[\rho(\vec{r})], \quad (2.37)$$

onde  $E_{tc}[\rho(\vec{r})]$  é o funcional de troca-correlação definido pela equação 2.37.

O princípio variacional HK para elétrons interagentes é, dessa forma

$$E_{v(\vec{r})}[\rho] \equiv \int d\vec{r} v(\vec{r})\rho(\vec{r}) + T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int d(\vec{r})d(\vec{r}') \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{tc}[\rho(\vec{r})] \geq E_{ef}, \quad (2.38)$$

A equação de Euler-Lagrange correspondente é, dessa forma

$$\delta E_v[\rho(\vec{r})] \equiv \int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ v(\vec{r}) + \frac{\delta T[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} \Big|_{\rho=\rho_{ef}} + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{tc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} \Big|_{\rho=\rho_{ef}} - \epsilon \right\} d\vec{r} = 0, \quad (2.39)$$

Escrevendo

$$v_{tc}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta E_{tc}[\rho(\vec{r})]}{\delta[\rho(\vec{r})]} \Big|_{\rho=\rho_{ef}} \quad (2.40)$$

e

$$v_{eff}(\vec{r}) \equiv v(\vec{r}) + \int d(\vec{r}') \frac{\rho_{ef}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{tc}(\vec{r}). \quad (2.41)$$

Substituindo essas expressões na equação 2.39 vemos que a mesma possui a forma da equação 2.33 para partículas não interagentes movendo-se em um potencial externo efetivo  $v_{eff}(\vec{r})$ . Dessa forma, conclui-se que a densidade  $\rho_{ef}(\vec{r})$  pode ser obtida pela solução da equação de uma partícula,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) - E_j\right)\phi_j(\vec{r}) = 0, \quad (2.42)$$

com

$$\rho_{ef}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\vec{r})|^2, \quad (2.43)$$

$$E_{ef} = \sum_j E_j + E_{tc}[\rho_{ef}(\vec{r})] - \int d\vec{r} v_{tc}(\vec{r}) \rho_{ef}(\vec{r}) - \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho_{ef}(\vec{r}) \rho_{ef}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (2.44)$$

Esses são as equações auto-consistentes de Kohn-Sham. Podemos notar que se tornarmos  $E_{tc}$  e  $v_{tc}$  nulos, as equações KS reduzem-se as equações auto-consistentes de Hartree-Fock.

Novamente, para resolver as equações de Kohn-Sham consistentemente, começa-se com uma aproximação para a densidade de carga  $\rho_{ef}$ . Assumindo-se, via critérios físicos aceitáveis, alguma forma para a dependência aproximada de  $E_{tc}$  na densidade, calcula-se  $V_{tc}$  como uma função de  $\vec{r}$ . O conjunto de equações de KS são então resolvidas para obter-se um conjunto inicial de orbitais de KS. Esse conjunto de orbitais é então usado para calcular uma nova densidade (equação 2.43) e o processo é repetido até que a densidade e a troca-correlação alcancem a convergência dentro de alguma tolerância. A energia eletrônica é então calculada através de 2.44.

O potencial efetivo de uma partícula ( $v_{eff}(\vec{r})$ ) na teoria KS pode ser considerado como um potencial externo auxiliar o qual resulta na mesma densidade física  $\rho_{ef}$  para partículas não interagentes bem como elétrons interagentes no potencial físico externo. Além disso, nem o orbital KS exato  $\phi_j$ , ou as energias  $\epsilon_j$  possuem significado físico conhecido, exceto pela conexão entre  $\phi_j$  e a verdadeira densidade física  $\rho_{ef}$  e o fato de que a magnitude do mais ocupado  $\epsilon_j$  relativo ao vácuo é igual a energia de ionização [37].

Os orbitais KS em cada iteração podem ser calculados numericamente ou podem ser expressos em termos de um conjunto de funções base. Entretanto, resolvendo-se

a equação KS, encontram-se os coeficientes na expansão do conjunto base.

## 2.6 A aproximação da densidade local

Vários esquemas diferentes foram desenvolvidos para obtenção de formas aproximadas para o funcional de troca-correlação. A maior fonte de erro em DFT geralmente surge da natureza aproximada do  $E_{tc}$ . A aproximação mais usada e mais simples para a  $E_{tc}$  é a aproximação da densidade local (LDA - local density approximation) na qual

$$E_{tc}^{LD} = \int \rho_{ef}(\vec{r}) \epsilon_{tc}[\rho_{ef}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.45)$$

onde  $\epsilon_{tc}[\rho_{ef}(\vec{r})]$  é a energia de troca-correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneo e de densidade constante.

Em um gás de elétrons homogêneo hipotético, um número infinito de elétrons viajam através de um espaço de volume infinito no qual existe uma distribuição uniforme e contínua de cargas positivas para manter a neutralidade [38].

Para sistemas *spin* polarizados, a aproximação de densidade local também fornece resultados satisfatórios para cálculos DFT. Em tais casos  $E_{tc}$  é dado por

$$E_{tc}^{LSD} = \int \rho_{ef}(\vec{r}) \epsilon_{tc}[\rho_{ef,\uparrow}(\vec{r}), \rho_{ef,\downarrow}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.46)$$

onde  $\epsilon_{tc}[\rho_{ef,\uparrow}(\vec{r}), \rho_{ef,\downarrow}(\vec{r})]$  é a energia de troca-correlação por partícula em um gás de elétrons homogêneo *spin*-polarizado com densidades *spin-up* e *spin-down*, dadas por  $\rho_{ef,\uparrow}(\vec{r})$  e  $\rho_{ef,\downarrow}(\vec{r})$ , respectivamente.

Essas expressões para energias de troca-correlação são claramente aproximações, porque nem as cargas positivas nem a carga eletrônica são uniformemente distribuídas nas moléculas. Para levar a não homogeneidade da densidade eletrônica em conta, uma correlação não local envolvendo o gradiente da  $\rho_{ef}$  é geralmente considerada. Esta é a chamada aproximação de gradiente generalizado (GGA - *generalized gradient approximation*).

Nesta Tese foi utilizada a aproximação LDA, com o esquema proposto por Ceperley e Alder [39], com parametrização de Perdew-Zunger [40]. Essa parametrização, em unidades atômicas, é dada por

$$\epsilon_{tc} = \epsilon_t + \epsilon_c \quad (2.47)$$

$$\epsilon_t = -\frac{0.4582}{r_s} \quad (2.48)$$

$$\epsilon_c = -\frac{0.1423}{1 + 1.95529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s}; (r_s \geq 1) \quad (2.49)$$

$$\epsilon_c = -0.0480 + 0.0311\ln(r_s) - 0.0116r_s + 0.0020\ln(r_s), (r_s \leq 1) \quad (2.50)$$

Conforme dito anteriormente, a LDA trata-se de uma aproximação e, dessa forma, apresenta certas divergências quanto aos valores reais de algumas grandezas:

- (i) Ela subestima o valor da constante de rede entre 1 e 3%;
- (ii) Os *bulk modulus* são superestimados entre 8 e 18%;



(iii) Não é capaz de reproduzir com precisão as energias de coesão devido ao erro cometido no cálculo da energia por átomo para um sistema homogêneo.

(iv) Subestima o tamanho do gap nos semicondutores e isolantes, em torno de 50%.

## 2.7 Pseudopotencial

Se todos os elétrons de um sistema fossem incluídos explicitamente na realização de um cálculo, e  $V_{ext}$  for construído através do potencial coulombiano total dos núcleos, o custo computacional ainda seria enorme mesmo usando-se um conjunto base de ondas planas. As rápidas oscilações das funções de onda na região próxima aos núcleos, devidos ao potencial muito forte e a condição de ortogonalidade entre estados diferentes, significam que uma energia de *cut-off* e um conjunto base muito grandes são necessários. Felizmente, sabe-se que os elétrons do caroço, a região formada pelos núcleos e os elétrons mais internos, são quase que independentes do ambiente que os cercam e, os chamados elétrons de valência é que são responsáveis pelas interações químicas e determinam as propriedades físicas de um sólido ou molécula. Tais elétrons de valência são sujeitos a um potencial bem menos atrativo e seus orbitais apresentam formas mais suaves. Dessa forma, os estados dos elétrons do caroço podem ser assumidos como fixos e um pseudopotencial pode ser construído para cada espécie atômica, o qual leva em conta os efeitos dos núcleos e elétrons do caroço. As pseudo funções de onda correspondentes a esse potencial modificado não exibem as rápidas oscilações das funções de onda verdadeiras, reduzindo

enormemente o número de ondas planas necessárias para sua representação.

Um pseudopotencial é construído de forma que ele reproduza o potencial verdadeiro a partir de um dado raio, chamado de raio do caroço. Similarmente, cada pseudo função de onda deve “casar” com a função de onda correspondente além dessa distância. Além disso, as densidades de carga obtidas fora da região do caroço devem ser idênticas às densidades de carga verdadeiras. Então, a integral do quadrado das amplitudes das funções de onda reais e das pseudo funções, sobre a região do caroço, devem ser idênticas. Essa condição é conhecida como conservação da norma.

As propriedades atômicas dos elementos precisam ser preservadas, incluindo mudanças de fase em espalhamentos através do caroço. As mudanças de fase serão diferentes para diferentes estados de momentos angulares e então, em geral, o pseudopotencial deve ser não local, com projetores para diferentes componentes dos momentos angulares. O pseudopotencial é geralmente representado na forma,

$$V = V_{loc} + \sum_{l,m} (V_l - V_{loc}) \hat{P}_{l,m} \quad (2.51)$$

onde  $\hat{P}_{l,m}$  são os projetores, os quais projetam as funções eletrônicas sobre as autofunções de diferentes estados de momento angular. A escolha de  $V_{loc}$  é arbitrária e se ela for feita igual a  $V_l$  evita-se a necessidade de um conjunto correspondente de projetores de momento angular  $l$ .

Pseudopotenciais podem ser construídos através de procedimentos *ab-initio*. As funções de onda verdadeiras são calculadas para átomos isolados usando a aproximação DFT para todos os elétrons. Utiliza-se a aproximação da esfera blindada e

resolve-se, autoconsistentemente, a equação radial de KS.

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - V[\rho; r] r R_{\rho l}(r) = \epsilon_{\rho l} r R_{\rho l}(r), \quad (2.52)$$

onde  $V[\rho; r]$  é o potencial autoconsistente de um elétron,

$$V[\rho; r] = -\frac{Z}{r} + V_H[\rho; r] + V_{tc}(\rho l(r)), \quad (2.53)$$

onde  $\rho(r)$  é a soma das densidades eletrônicas,  $V_H[\rho; r]$  é o potencial de Hartree e  $V_{tc}(\rho l(r))$  é o potencial de troca e correlação.

Um pseudopotencial não é único, de forma que muitos métodos de geração existem. Entretanto, eles devem obedecer alguns critérios, a saber:

(i) As pseudo funções de onda de valência (PV), que forem geradas usando-se o pseudopotencial, não devem conter nodos, uma vez que desejam-se pseudo funções de onda mais suaves.

(ii) A pseudo função de onda radial, normalizada com momento angular  $l$ , deve ser igual à função de onda radial de todos os elétrons normalizada (FE), acima de um raio de corte  $r_c$  escolhido.

$$R_l^{PV}(r) = R_l^{FE}(r), r > r_c; \quad (2.54)$$

(iii) A carga abaixo de  $r_c$  deve ser igual para as funções de onda PV e FE.

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PV}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{FE}(r)|^2 r^2 dr \quad (2.55)$$

(iv) Os autovalores de todos os elétrons de valência e do pseudopotencial devem ser iguais, ou seja,  $\epsilon_l^{PV} = \epsilon_l^{FE}$ .

Ao obedecer as quatro condições acima um pseudopotencial é classificado como de norma conservada.

Tendo sido obtida uma pseudo função de onda, o pseudopotencial blindado pode ser encontrado pela inversão da equação radial de Schrödinger 2.52

$$V_b^{PV}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PV}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PV}(r)]. \quad (2.56)$$

A pseudo função de onda, assim como sua primeira derivada acima de  $r_c$ , devem ser contínuas para que o pseudopotencial também o seja. Evitando um pseudopotencial de caroço duro, com uma singularidade na origem, a pseudo função de onda deve comportar-se como  $r^l$  próximo da origem, ou seja, PV não deve ter nodos a não ser na origem.

A blindagem dos elétrons de valência depende fortemente do ambiente que os cerca. A remoção do efeito dos elétrons de valência e geração de um potencial iônico, permite realizar um cálculo autoconsistente para determinar a blindagem eletrônica em outros ambientes. Retira-se os potenciais  $V_H^{PV}$  e  $V_{tc}$  do potencial blindado, calculado para a função de onda de valência. Assim, cada componente do momento angular da PV sentirá um potencial diferente:

$$V_{i,l}^{PV}(r) = V_{b,l}^{PV}(r) - V_H^{PV}(r) - V_{tc}(r). \quad (2.57)$$

Sendo que o pseudopotencial iônico é dado por:

$$\hat{V}_{i,l}^{PV}(r) = V_{i,loc}^{PV}(r) + \sum_l V_{nloc}(r) \hat{P}_l, \quad (2.58)$$

onde  $V_{i,loc}^{PV}(r)$  é o potencial local e

$$V_{nloc,l}(r) = V_{i,l}^{PV}(r) - V_{i,loc}^{PV}(r) \quad (2.59)$$

é o potencial não local para a componente do momento angular  $l$  e  $\hat{P}_l$  projeta a  $l$ -ésima componente do momento angular da função de onda.

O potencial semilocal 2.59 pode ser transformado em uma forma não local, através do procedimento de Kleinman e Bylander [41],

$$V_{nloc,l}^{KB}(r) = \frac{|V_{nloc,l}(r)\phi_l^{PV,0} \rangle \langle \phi_l^{PV,0} V_{nloc,l}(r)|}{\langle \phi_l^{PV,0} | V_{nloc,l}(r) | \phi_l^{PV,0} \rangle}, \quad (2.60)$$

onde  $V_{nloc}$  é o potencial da equação 2.59,  $\phi_l^{PV,0}$  é a pseudo função de onda atômica, incluindo a componente do momento angular para a qual o pseudopotencial foi calculado. Esta separação do pseudopotencial, em parte local e não local, aumenta de forma acentuada a eficiência dos códigos computacionais que utilizam pseudopotenciais.

### Pseudopotencial de Troullier-Martins

O pseudopotencial de Troullier-Martins (TM) [42] garante uma rápida convergência no cálculo da energia total do sistema e, conseqüentemente, das propriedades deste, em relação ao aumento das funções base. Tal convergência deve ser obtida sem considerar a escolha da estrutura representativa do cristal, da constante de rede ou de alguma posição atômica interna.

Na tentativa de geração de um pseudopotencial suave utiliza-se, a princípio, a generalização do procedimento de Kerker [43], no qual pode-se gerar e parametrizar pseudopotenciais com norma conservada. Começa-se fazendo com que a pseudo função de onda dentro do raio de corte ( $r_c$ ) seja uma função analítica, a qual comporta-se como  $r^l$ , quando  $r$  é pequeno e não possui nodos. A pseudo função

de onda de Kerker, tem a forma:

$$R_l^{PV}(r) = \begin{cases} R_l^{FE} & \text{se } r \geq r_c \\ r^l e^{p(r)} & \text{se } r \leq r_c, \end{cases} \quad (2.61)$$

sendo  $p(r)$  um polinômio de ordem  $n = 4$

$$p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^n c_i r^i, \quad (2.62)$$

e o coeficiente  $c_1$  omitido no sentido de evitar a singularidade do potencial blindado em  $r = 0$ . Os outros quatro coeficientes são determinados pelas condições de pseudopotencial de norma conservada [44].

Obtém-se o pseudopotencial blindado pela inversão da equação radial de Schrödinger:

$$V_{b,l}^{PV}(r) = \begin{cases} V^{FE}(r) & \text{se } r \geq r_c \\ \epsilon_l + \frac{(l+1)p'(r)}{2r} + \frac{p''(r) + [p'(r)]^2}{2} & \text{se } r \leq r_c, \end{cases} \quad (2.63)$$

A vantagem desse procedimento é que a pseudo função de onda  $R_l^{PV}(r)$  e o pseudopotencial blindado  $V_{b,l}^{PV}(r)$  são funções analíticas dentro do  $r_c$ .

O pseudopotencial de Troullier-Martins é uma generalização do método de Kerber, onde a ordem  $n$  do polinômio  $p(r)$  é aumentada, fazendo com que os coeficientes adicionais forneçam o grau de liberdade variacional necessário para aumentar a suavidade dos pseudopotenciais sem aumentar o raio de corte.

O novo polinômio possui um  $n$  de ordem seis em  $r^2$

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}. \quad (2.64)$$

## 2.8 O Hamiltoniano

Dentro do programa SIESTA, o hamiltoniano de Khon-Sham possui a seguinte forma:

$$H_{KS} = \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{tc}(\vec{r}, \rho) \right]. \quad (2.65)$$

Após a separação em potenciais locais e não locais, de curto e longo alcance, respectivamente,  $V_{ion}(\vec{r})$  torna-se:

$$[T + \sum_{at} (V_{at}^{local}(\vec{r}) + V_{at}^{nloc}(\vec{r})) + V_H(\vec{r}) + V_{tc}(\vec{r}, \rho)], \quad (2.66)$$

dentro do esquema de Kleinman-Bylander.

A parte local do pseudopotencial é um operador com longo alcance, com a forma  $Z/r$  fora do raio de corte do pseudopotencial, sendo  $Z$  a carga do pseudo-íon, ou seja, a carga atômica menos a carga dos elétrons do caroço. No programa SIESTA, separa-se a carga eletrônica em duas contribuições, de forma a se eliminar o longo alcance em  $r$ , sendo elas: uma soma da carga dos átomos neutros e isolados ( $n_0$ ) e uma carga de deformação ( $\delta n_0$ ), a qual leva em conta a informação da redistribuição de carga devido às ligações químicas.

Dessa forma:

$$n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \delta n(\vec{r}) = \sum_{at} n_{at}(\vec{r} - \vec{R}_{at} + \delta n(\vec{r})). \quad (2.67)$$

Essa decomposição é transmitida ao potencial de Hartree, graças a linearidade da equação de Poisson, logo:

$$V_H(\vec{r}; n) = V_H(n_0 + \delta n_0) = V_H(n_0) + V_H(\delta n_0) = V_H(n_0) + \delta V_H. \quad (2.68)$$

Após isso, define-se o potencial de um átomo neutro, como sendo a soma da parte local do pseudopotencial mais o potencial de Hartree que foi gerado pela densidade de carga  $n_0$ . Conforme o teorema de Gauss, devido a neutralidade de carga em cada átomo, na parte de fora do raio de corte estendido, o potencial se anulará. Assim, obtém-se um potencial de curto alcance, dado por:

$$V_{at}^{neutro}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) = V_{at}^{loc}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + V_{at}^H(n_0). \quad (2.69)$$

A parte não local e de curto alcance, do pseudopotencial, a qual depende do momento angular, se separa segundo o esquema descrito por Kleinman e Bylander.

$$V_{at}^{nloc} = \sum_{lm} |\phi_{at-lm}^{KB} \rangle \epsilon_{at-lm}^{KB} \langle \phi_{at-lm}^{KB} | (n_0). \quad (2.70)$$

Dessa forma, o hamiltoniano será descrito como:

$$H_{KS} = \left[ T + \sum_{at} (\vec{r}) + \sum_{at} V_{at}^{neutro}(\vec{r}) + \delta V_H(\vec{r}) + V_{tc}(\vec{r}, n) \right], \quad (2.71)$$

onde:

(i) os dois primeiros termos envolvem integrais de dois centros, dos orbitais atômicos da base, uma vez que com o cruzamento da parte não local do PP com os orbitais, para o cálculo dos correspondentes elementos de matriz, reduz-se esta contribuição ao cálculo de duas integrais, com o integrando de cada uma delas sendo o produto das duas funções. Tais elementos são calculados no espaço recíproco e armazenados em função da distância interatômica. As matrizes de sobreposição são calculadas de modo análogo.

(ii) os três últimos termos são calculados através de somas discretas em um *grid* tridimensional no espaço real, sendo o terceiro termo a soma dos potenciais dos



átomos neutros, que são locais e esféricos. Tais potenciais são fáceis de tabular em função de sua distância ao núcleo, seu valor em cada ponto do *grid* é calculado por interpolação. Finalmente, os dois últimos termos dependem da densidade de carga no espaço real, a qual é calculada em cada ponto do *grid*, através da matriz de densidade monoelétrica  $\rho_{\mu\nu}$  definida a partir das autofunções do hamiltoniano  $\psi_{n,\vec{k}}$

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\mu} c_{n\mu}(\vec{k}) \phi_{\mu}(\vec{k}, \vec{r}) \quad (2.72)$$

$$\rho_{\mu,\nu} = \sum_i^{oc} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{R}_{\mu\nu}} c_{\mu i}^*(\vec{k}) c_{\nu i}(\vec{k}) \quad (2.73)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} \phi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_{\mu}) \phi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}_{\nu}) \quad (2.74)$$

$n$  e  $\vec{k}$  são os números quânticos,  $\phi_{\mu}(\vec{R}, \vec{r})$  são os orbitais de Bloch provenientes dos orbitais atômicos  $\phi_{\mu}$  centrados em  $\vec{R}_{\mu}$  e  $\rho$  é a densidade eletrônica total.

A densidade de carga, o potencial de Hartree, o potencial de troca-correlação e o potencial do átomo neutro são calculados em cada ponto do espaço discretizado. Para a realização desse cálculo são apenas necessárias as somas sobre pontos em que os orbitais da base se sobrepõem.

Dessa forma, a energia total, segundo o código SIESTA, é dada por:

$$\begin{aligned} E_{total} &= \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} (T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nloc}) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \int V_i^{neutro}(\vec{r}) \rho_j^{neutro}(\vec{r}) d(\vec{r}) - \sum_i U_i^{local} \\ &+ \int V^{neutro}(\vec{r}) d(\vec{r}) \delta\rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \delta V^H(\vec{r}) \delta\rho(\vec{r}) d(\vec{r}) \\ &+ \int \epsilon_{tc}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.75)$$

ou

$$\begin{aligned}
 E_{total} &= T + V^{loc} + E^{neutro} - E_{ion} + \int V^{neutro}(\vec{r})\delta\rho(\vec{r})d(\vec{r}) \\
 &+ \frac{1}{2} \int \delta V^H(\vec{r})\delta\rho(\vec{r})d(\vec{r}) + \int \epsilon_{tc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d(\vec{r})
 \end{aligned}
 \tag{2.76}$$

sendo  $\rho^{neutro}(\vec{r}) = \rho_{loc} + \rho_0$ , e  $\rho_{loc}$  a densidade de carga fictícia, que geraria o pseudopotencial local.

## 2.9 Os orbitais atômicos

A resolução da equação de Khon-Sham para sistemas moleculares (ou cristalinos) demanda a utilização de funções base para descrição dos orbitais  $\phi_i(\vec{r})$ . O programa SIESTA utiliza funções de onda atômicas localizadas como tais funções base, as quais possuem dois parâmetros importantes: número de orbitais por átomo e alcance desses orbitais [45]. Tais bases são escolhidas porque as mesmas apresentam duas vantagens: exigem um baixo custo computacional e fornecem resultados com uma boa precisão. Em contrapartida apresentam uma desvantagem relacionada à convergência, de forma que se faz necessário um cuidado especial ao se ajustar as bases para cada tipo de átomo.

Os orbitais atômicos numéricos (NAOs) utilizados no programa SIESTA são obtidos pela resolução da equação de Schrödinger para pseudo átomos isolados em um *grid* radial com a mesma aproximação para sólidos e moléculas. As funções base, localizadas, são determinadas através da aplicação de condições de contorno, ou da multiplicação dos orbitais do átomo livre por uma dada função de corte. Assim são

obtidos os orbitais localizados, os quais terão valor igual a zero numa região externa, a partir do raio de corte. Três condições devem ser observadas nesse tipo de base:

- (i) o número de orbitais por átomo
- (ii) o alcance dos raios de corte dos orbitais
- (iii) a forma de confinamento dos NAOs

### Número de orbitais por átomo

A utilização dos NAOs permitem o trabalho com bases simples (*single- $\zeta$* (SZ)) ou bases mais completas (*double,multiple- $\zeta$* (DZ,MZ)). Além disso, pode-se adicionar uma flexibilização angular, chamada de função de polarização (P). A base SZ, também conhecida como base mínima, possui uma função radial por momento angular somente para os estados ocupados na valência do átomo isolado. Esta base agiliza os cálculos para sistemas com muitos átomos com a obtenção das tendências qualitativas das ligações químicas, bem como uma boa descrição da banda de valência. Havendo necessidade de uma maior flexibilidade nas partes angular e radial, faz-se necessária a adição de uma segunda função por momento angular, visto que a SZ é muito rígida para tais cálculos. O conjunto base obtido, adicionando-se esta segunda função, é conhecido como *double- $\zeta$* . Isto é feito através da adição de um segundo orbital numérico que reproduza a função de onda a partir de um determinado raio e seja suave na origem, com  $r^l(a - br^2)$ , onde os parâmetros  $a$  e  $b$  se ajustam de forma que esta função e sua derivada sejam contínuas em  $r_{ext}$ . O raio é tornado fixo de forma que a cauda do orbital, a partir deste, tenha o valor de sua norma deter-

minado. Assim, pode-se gerar o mesmo espaço de Hilbert tomando uma segunda função como sendo a diferença entre a função de onda original e essa nova função suave.

A vantagem dessa nova função é que ela está estritamente localizada em um raio  $r_{ext}$ , menor que o raio de corte original ( $r_c$ ), reduzindo o custo computacional. Este mesmo esquema é utilizado para calcular *multiple- $\zeta$* , apenas com a escolha de outros valores para o raio  $r_{ext}$ .

### O alcance dos orbitais

A grande vantagem de se utilizar orbitais atômicos estritamente localizados, que se anulam acima de um determinado raio de corte, deve-se ao fato das matrizes hamiltonianas e de sobreposição, nessa base, tornarem-se esparsas, ou seja, as interações se estendem em uma região finita de átomos vizinhos.

O problema, para estas bases estritamente localizadas, é encontrar uma maneira sistemática de definir todos os raios das funções base, uma vez que tanto a exatidão como a eficiência computacional dependem deles. O modelo usual, no qual todos os raios são definidos em função de um só parâmetro, é a correção na energia, (*energy shift*), isto é, um incremento em energia que sofre o orbital quando está confinado. Tal processo aumenta a curvatura do orbital e, dessa forma, sua energia cinética. Limitando-se todos os raios de maneira que este incremento seja o mesmo para todos os orbitais, gera-se uma base que evita a transferência de carga.

## A forma de confinamento dos NAOs

Na aproximação dos pseudopotenciais é importante que as funções de base se adaptem à forma do pseudopotencial na região próxima ao núcleo (região do caroço). Tal propriedade é obtida através da utilização, como base, das soluções do hamiltoniano de Kohn-Sham para o pseudopotencial correspondente ao átomo livre. A forma dos orbitais para os raios maiores depende do raio de corte e da maneira pela qual se produz o confinamento.

A forma mais usual do potencial confinante evita problemas de confinamento abruptos e(ou) descontinuidades, anulando-se na região do caroço, sendo contínuo, assim como todas suas derivadas, a partir de um raio interno  $r_i$  e divergindo em  $r_c$ , assegurando, assim, uma localização suave [46]. Sua forma funcional é:

$$V(\vec{r}) = V_0 \frac{e^{-\frac{r_c - r_i}{r - r_i}}}{r_c - r}. \quad (2.77)$$

Dessa forma, tendo escolhido a ferramenta para a realização de nossos cálculos, faremos, no capítulo seguinte, uma apresentação mais detalhada do problema estudado, bem como apresentaremos os resultados obtidos. Estes resultados serão detalhadamente discutidos e comparados a outros resultados (teóricos e (ou) experimentais) quando tal procedimento for aplicável.

## Capítulo 3

# Nanocones de boro e nitrogênio com $240^\circ$ de disclinação

### 3.1 Introdução

Os nanocones de carbono foram observados pela primeira vez em 1992, como estruturas responsáveis pelo fechamento dos nanotubos de carbono [47], e como estruturas livres em 1994 [48]. Tais estruturas cônicas são bastante interessantes pois seus ápices, caracteristicamente pontiagudos, apresentam propriedades eletrônicas e mecânicas específicas, as quais podem ser úteis para aplicações tecnológicas.

O primeiro passo no estudo de nanoestruturas cônicas é a determinação de sua estrutura molecular, ou seja, os tipos de defeitos que a originam bem como a forma pela qual os mesmos se organizam. Para nanocones de carbono, a forma dessas estruturas é bem definida, uma vez que tais estruturas são constituídas por ape-

nas um elemento químico (o carbono). Além disso, estruturas compostas de carbono apresentam dois tipos preferenciais de defeitos os quais são responsáveis pelo seu curvamento: anéis pentagonais e anéis heptagonais, sendo que a presença dos primeiros resulta na formação de cones e a dos segundos implica na formação de estruturas tipo sela. Dessa forma, e considerando-se a regra do pentágono isolado, as possíveis estruturas moleculares dos nanocones de carbono encontram-se bem definidas, e o ângulo de disclinação é precisamente definido através do número de anéis defeituosos.

Entretanto, para os nanocones de BN, recentemente observados [49, 50] existe uma grande dúvida a respeito da natureza dos defeitos responsáveis pelo seu fechamento, de forma que algumas estruturas foram sugeridas na literatura científica [29, 49, 51, 52, 53, 54]. A origem das dúvidas e, em consequência, das dificuldades em relação ao modo de fechamento das nanoestruturas de BN é proveniente do fato de que estas estruturas são constituídas por duas espécies químicas diferentes. Dessa forma, a manutenção da estrutura original de um nanocone de carbono aliada a uma simples substituição dos átomos de C por outros de B e N não é aplicável, visto que os anéis pentagonais de BN, originalmente formados por átomos de C, iriam apresentar ligações homonucleares (B-B ou N-N), menos estáveis que ligações B-N.

Neste trabalho, apresentamos uma sugestão para o possível fechamento de uma estrutura cônica de BN, mais especificamente um nanocone com 240° de disclinação, comparamos nosso estudo ao trabalho de outros grupos de pesquisa, bem como apre-

sentamos algumas sugestões para uso de tais estruturas como possíveis componentes de dispositivos nanoeletrônicos.

## 3.2 Estrutura geométrica e molecular do nanocone

De acordo com o trabalho de Bourgeois [49], um cone de BN com 240° de disclinação apresenta o menor valor de  $D_\theta$  que assegura a existência de somente ligações B-N, minimizando consideravelmente o problema citado anteriormente. Entretanto, os cones observados experimentalmente por Bourgeois apresentavam-se na forma de estruturas empilhadas conforme a figura 3.1 e com a ponta formada por um hexágono com o ápice constituído por apenas dois átomos (um B e um N), apresentando ligações incompletas e sendo, dessa forma, altamente instável (figura 3.2).

Em nosso trabalho fazemos o estudo para apenas um cone isolado, ao invés de analisar a situação para os cones empilhados, por questões computacionais e também no sentido de nos aproximarmos de uma situação de aplicabilidade. Além disso, aproveitamos a estrutura atômica original do cone com uma pequena modificação em sua ponta, onde os hexágonos são substituído por quatro pentágonos (com a introdução de alguns defeitos homonucleares). Em contrapartida, a existência de ligações incompletas é suprimida.

A construção do particular nanocone de BN com 240° de disclinação ocorre a partir de uma folha de BN bidimensional, na qual são realizados quatro cortes de 60° de disclinação em quatro centros diferentes da folha, conforme a figura 3.3.



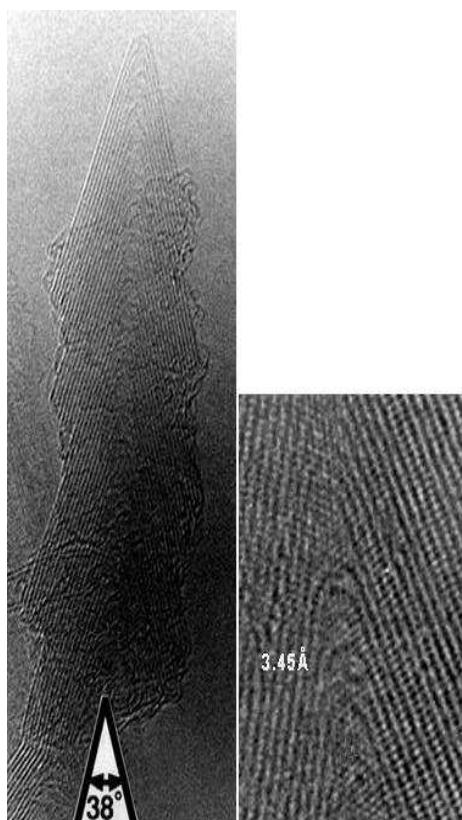


Figura 3.1: Imagem HRTEM (*high-resolution transmission electron micrographs*) de duas estruturas contendo nanocones de BN com disclinação de 240° empilhados [49].

Na figura, os átomos das extremidades em (a) e (b) são sobrepostos, formando dois pentágonos na ponta e hexágonos nas camadas inferiores; em (c) e (d), os átomos externos são ligados formando os dois pentágonos restantes na ponta do cone, sendo que os demais átomos, abaixo destes, formam hexágonos localizados no corpo do cone. Dessa forma, temos um cone de BN com 240° de disclinação, com uma ponta constituída por quatro anéis pentagonais, dois átomos no ápice e cujo corpo é formado por hexágonos apresentando somente ligações B-N. Em contrapartida, em decorrência da inclusão dos anéis pentagonais de BN, a ponta do

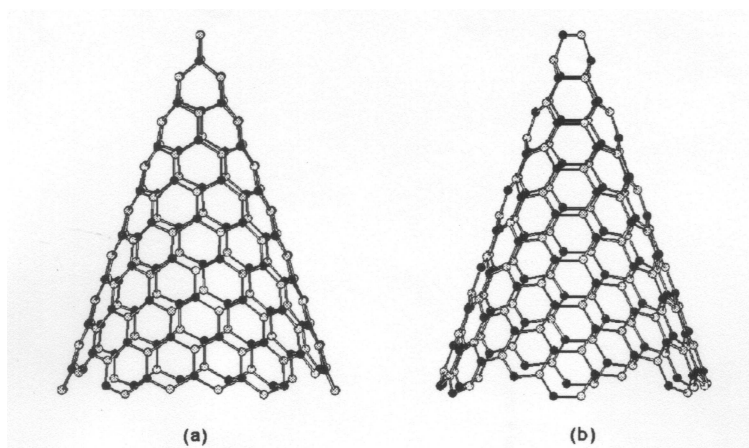


Figura 3.2: Cone com 240° de disclinação e ângulo do ápice igual a 38.9° onde o único defeito é o anel contendo apenas dois membros no ápice. Duas orientações (separadas de 90°) em relação ao eixo de disclinação são mostradas, (a) *zigzag* e (b) *armchair* [49].

nanocone apresentará, no mínimo, duas ligações homonucleares (uma do tipo B-B e outra do tipo N-N), para o caso de termos um ápice formado por um par B-N (conforme figura 3.4 (b)). Além do ápice formado por um par B-N, também foram estudadas duas variações dessa: (i) com ápice formado por um par B-B (figura 3.4 (c)), resultando num total de três ligações B-B; (ii) com ápice formado por um par N-N (figura 3.4 (d)), com três ligações homonucleares N-N. Os cones mostrados na figura 3.4 foram simulados por *clusters* contendo 62 átomos de BN (31 B e 31 N em (b), 32 B e 30 N em (c) e, finalmente, 30 B e 32 N em (d)), todos saturados com 12 átomos de hidrogênio (H) nas extremidades abertas.

Além desta configuração para uma possível terminação do nanocone de BN com 240° de disclinação, outras estruturas possíveis também foram analisadas, no sen-

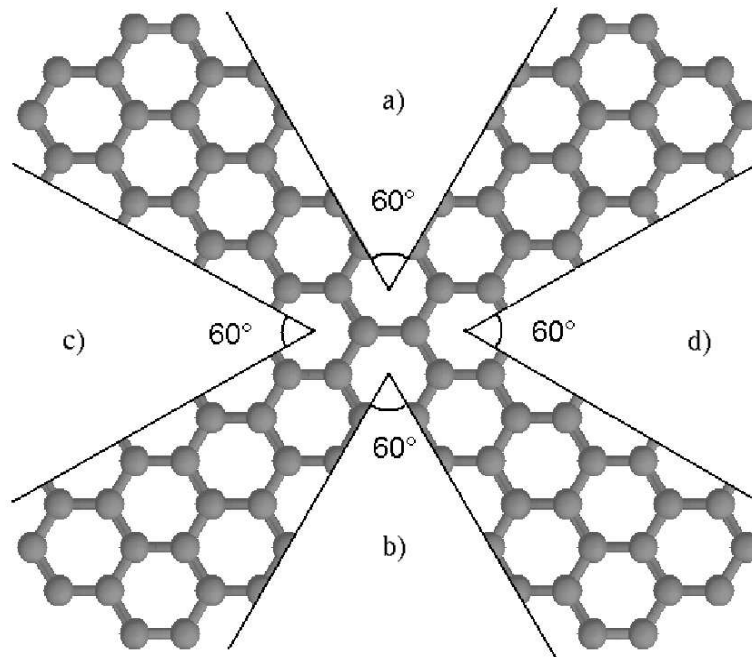


Figura 3.3: Folha bidimensional, que dará origem ao cone de BN apresentando quatro cortes de 60°. Os átomos externos em (a) e (b) serão sobrepostos dando origem a dois pentágonos na ponta do cone, enquanto que os átomos externos em (c) e (d) formarão ligações dando origem aos dois pentágonos restantes, localizados na ponta do cone. Os demais átomos no corpo do cone, formarão hexágonos.

tido de termos uma comparação estrutural, energética e eletrônica. Vários modos de fechamento de cones foram estudados, desde a proposta original de Bourgeois [49], até estruturas apresentando quadrados como defeitos dominantes na ponta dos cones. Tais estruturas serão apresentadas em discussões subseqüentes.

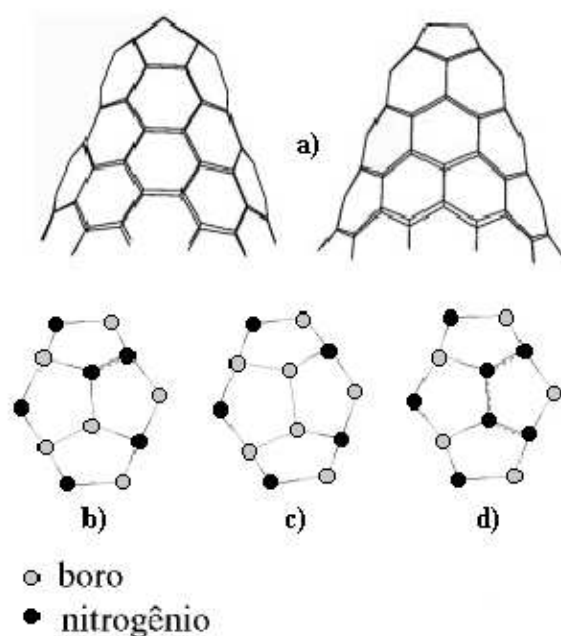


Figura 3.4: (a) Nanocone de BN, com  $240^\circ$  de disclinação, em duas perspectivas laterais rotacionadas de  $90^\circ$  uma em relação a outra, apresentando quatro pentágonos na ponta e ápice formado por dois átomos, os quais podem ser (b) B-N, (c) B-B e (d) N-N.

### 3.3 Energética

No começo de nosso trabalho, estivemos interessados na possibilidade energética da estrutura mostrada na figura 3.4. Para tanto, otimizamos a geometria e obtivemos as energias totais de três estruturas distintas, constituídas de carbono, e comparamos os resultados entre si. A escolha dos nanocones de carbono deve-se ao fato de estarmos inicialmente interessados somente na estrutura geométrica dos cones e nas diferentes formas de fechamento dessas, eliminando assim complexi-

dades relacionadas à variabilidade estequiométrica como no caso dos cones de BN. Além disso, tal escolha nos possibilitaria comparar a energia total de estruturas constituídas pelo mesmo número de átomos e que apresentam ligações equivalentes.

Como foi dito, as estruturas simuladas têm o mesmo número de átomos de carbono (58) e as ligações incompletas (nas extremidades abertas dos cones) foram saturadas com átomos de hidrogênio, resultando em cones com pontas diferentes, apresentando, como mostrado na figura 3.5 (a) somente hexágonos, (b) um quadrado, dois pentágonos e dois hexágonos e (c) quatro pentágonos.

Para a determinação da estabilidade relativa destes três cones, suas estruturas foram otimizadas e as energias totais foram calculadas através da teoria do funcional da densidade com uso do funcional de troca-correlação B3LYP [55] e um conjunto base SV, conforme implementado no programa Turbomole [31]. Tais cálculos demonstraram que a estrutura cuja ponta é composta por quatro pentágonos é a mais estável entre todas estudadas, sendo o valor para sua energia total 7.20 eV e 1.67 eV mais baixo do que os observados para as estruturas (a) e (b), respectivamente [52].

Após definidas as estruturas preferenciais, cálculos de energia total foram realizados para estruturas compostas por boro e nitrogênio. A partir dos resultados prévios, obtidos para estruturas constituídas de carbono, apenas duas estruturas foram analisadas, para o caso de cones de BN. Nestes cálculos foram analisadas a estrutura por nós sugerida, cuja ponta é formada por quatro pentágonos (4-P), e outra sugerida por Azevedo et al. [51] caracterizada por possuir uma ponta formada

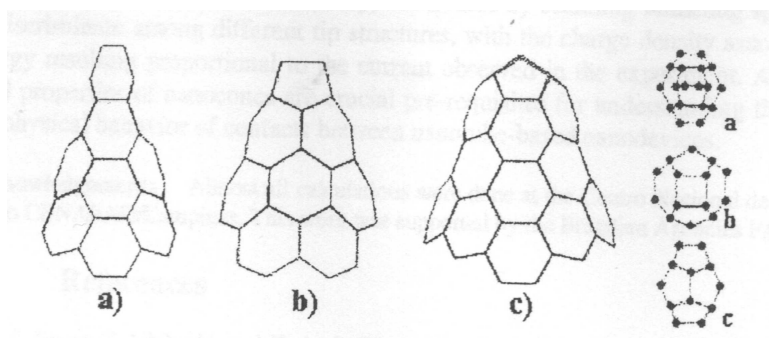


Figura 3.5: Nanocones de carbono (em visão lateral e superior) apresentando diferentes arranjos atômicos em suas pontas, com (a) somente hexágonos com dois átomos bi-coordenados (com ligações incompletas) em seu ápice; (b) um quadrado, dois pentágonos e dois hexágonos sendo todos os átomos tri-coordenados; (c) quatro pentágonos compartilhando dois átomos tri-coordenados em seu ápice.

por dois quadrados e dois hexágonos (2-QH) (figura 3.6).

Tais cones foram escolhidos por serem representativos das mais comumente estruturas de fechamento de cones (quadrados e pentágonos). Os cones apresentam desvios da rede hexagonal ideal. Esses desvios geram um desequilíbrio energético na estrutura, o qual é relacionado à presença de ligações homonucleares (para o cone 4-P) e anéis quadrados (para o caso 2-QH). O cone chamado 4-P apresenta quatro pentágonos na ponta e é simulado por um *cluster* contendo 62 B+N átomos (figura 3.6 (a)). O cone 2-QH possui terminação constituída por dois quadrados e dois hexágonos e é simulado por um *cluster* contendo 66 B+N átomos (figura 3.6 (b)). Ambos os cones apresentam o ápice constituído por dois átomos de BN tri-coordenados e são saturados com 12 átomos de hidrogênio em suas extremidades

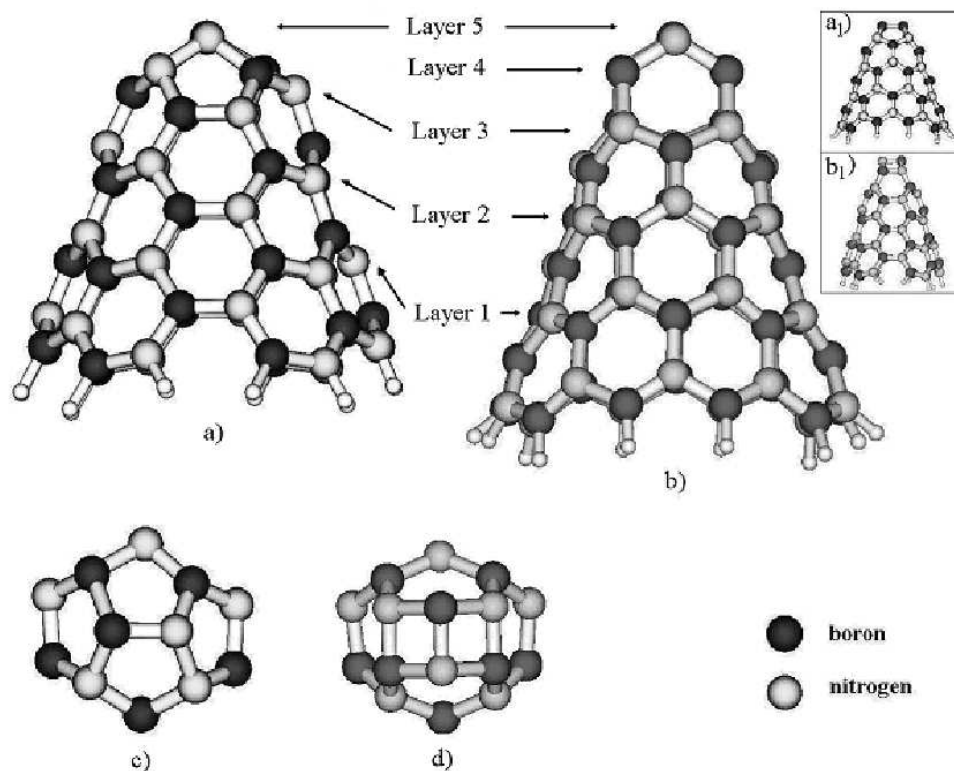


Figura 3.6: Representação esquemática dos cones (a) 4-P e (b) 2-QH em visões laterais. Os mesmos cones são mostrados em (a<sub>1</sub>) e (b<sub>1</sub>) rotacionados de 90° em relação aos primeiros. As pontas dos cones 4-P e 2-QH são mostradas em (c) e (d), respectivamente. Uma divisão dos cones em camadas de átomos é mostrada. A camada denominada 4 em (b) é ausente em (a).

abertas. As propriedades estruturais dos cones propostos são investigadas através da teoria do funcional da densidade, implementada no programa SIESTA [30]. A aproximação da densidade local é empregada para tratar o funcional de troca e correlação [39, 40]. Uma combinação linear de conjuntos base cc-pVDZ é usada

para expandir os orbitais de valência de Kohn-Sham.

Para compararmos a estabilidade dos cones propostos, as energias de coesão foram calculadas através da seguinte equação:

$$E_c = [B_n N_m] = \frac{E_T[B_n N_m] - nE_T[B] - mE_T[N]}{n_A} \quad (3.1)$$

onde  $E_c[X]$  ( $E_T[X]$ ) é a energia de coesão (total) para o sistema  $X$ ,  $n$  ( $m$ ) é o número de átomos de B (N) e  $n_A$  é o número total de átomos de B e N. As energias totais  $E_T[X]$ , para  $X = B$  ou N, são relacionadas aos átomos isolados. As contribuições das ligações B-H e N-H, nas extremidades abertas dos cones, não foram levadas em conta, desde que elas são iguais para ambos os sistemas.

A comparação entre as energias de coesão deve ser feita de maneira cuidadosa, desde que os cones são simulados por *clusters* com diferentes números de átomos. Seria esperado que estruturas com maior número de átomos e, conseqüentemente, maior número de ligações químicas, apresentassem um valor maior para a energia de coesão. Curiosamente, esse não foi o caso. Nossos cálculos mostraram que o cone 4-P possui maior energia de coesão, apesar de possuir quatro átomos a menos que o cone 2-QH. A diferença entre as energias de coesão, de 0.17 eV, pode ser diretamente relacionada às diferentes pontas dos cones. Isso sugere que a frustração química, introduzida pelas ligações homonucleares nos anéis pentagonais, é ligeiramente preferencial energeticamente quando comparada ao desvio da estrutura planar introduzido pelos anéis quadrados. Esses resultados estão de acordo com cálculos *tight-binding* em compostos de BN tipo fullerenos [56].

A análise energética também foi feita para diferentes terminações dos nanocônes



chamados 4-P, onde além de ter sido considerada a terminação constituída por um átomo de boro e outro de nitrogênio (figura 3.4 (b)), foram estudadas mais duas possibilidades: ápice constituído por dois átomos de boro (figura 3.4 (c)) e ápice formado por dois átomos de nitrogênio (figura 3.4 (d)). As diferenças decorrentes dessas variações são o número e o tipo de ligações homonucleares que irão ocorrer no ápice, além do número de átomos de boro e nitrogênio presentes no cone. Variações estruturais na ponta do cone devem ocorrer, uma vez que cada ligação química distinta tem uma distância bem definida. Para os átomos da ponta, as distâncias médias obtidas foram de 1.48 Å, 1.68 Å e 1.50 Å para os cones terminados em B-N, B-B e N-N, respectivamente. Já para a região central dos cones, onde não ocorrem ligações homonucleares, a média das distâncias de ligação é de 1.46 Å. Finalmente, na parte inferior dos nanocones, na região próxima aos átomos de hidrogênio, a distância média é 1.45 Å. Tais números podem ser comparados com as distâncias para ligações do tipo B-N para nanotubos (= 1.43 Å) e para o c-BN (= 1.56 Å).

Para as três possíveis terminações, foram calculadas as energias de coesão, através da equação 3.1. Os resultados mostraram que o cone cuja terminação é formada pela dupla B-N é o mais estável, o qual foi assumido como valor referencial para a energia de coesão. As energias de coesão para as outras duas possibilidades indicam que o nanocone com o ápice constituído de B-B (com três ligações homonucleares desse mesmo tipo) é mais estável do que aquele com ápice N-N, resultando em 0.29 eV e 2.90 eV acima do valor de referência, respectivamente. Esses resultados estão em contraste com resultados previamente obtidos por Rogers et al. [57] para “gaiolas”

de BN, onde o contrário é observado, ou seja, a preferência por ligações N-N em detrimento das do tipo B-B.

### 3.4 Propriedades eletrônicas

O estudo das densidades de estados (DOS) para as três diferentes terminações dos nanocones 4-P (B-N, B-B e N-N) nos permite entender a relação entre as propriedades estruturais e eletrônicas desses sistemas. Para a realização desses cálculos foi utilizada a teoria do funcional da densidade com um funcional de troca-correlação B3LYP [55] e um conjunto base cc-pVDZ [58]. As densidades de estados para as regiões próximas ao ápice mostram estados ressonantes na região do *gap*. Tomando a DOS de uma folha gráfica de BN como referência (figura 3.7 (a)), pode-se observar para o cone terminado em uma ligação B-N que, um nível localizado, aparece abaixo do nível de Fermi ( $\approx -1.5$  eV), o qual é indicado pela seta na figura 3.7 (b). Da mesma maneira, para o cone cujo ápice é formado por uma ligação B-B (figura 3.7 (c)), é observado um estado localizado a  $\approx 1$  eV acima do nível de Fermi, enquanto que o cone terminado em N-N, apresenta um estado localizado muito próximo a energia de Fermi (figura 3.7 (d)) [59]. Esses picos ressonantes, próximos ao nível de Fermi, são similares aos resultados obtidos por Charlier [18] para nanocones de carbono.

Em uma rede de BN hexagonal perfeita, onde cada átomo de boro é ligado a três átomos de nitrogênio e vice-versa, temos uma distribuição eletrônica bem definida e que guarda alguma similaridade àquela observada em uma rede hexagonal de car-

bono. A presença de ligações homonucleares, entretanto, introduz um desequilíbrio na população eletrônica de equilíbrio da rede hexagonal perfeita.

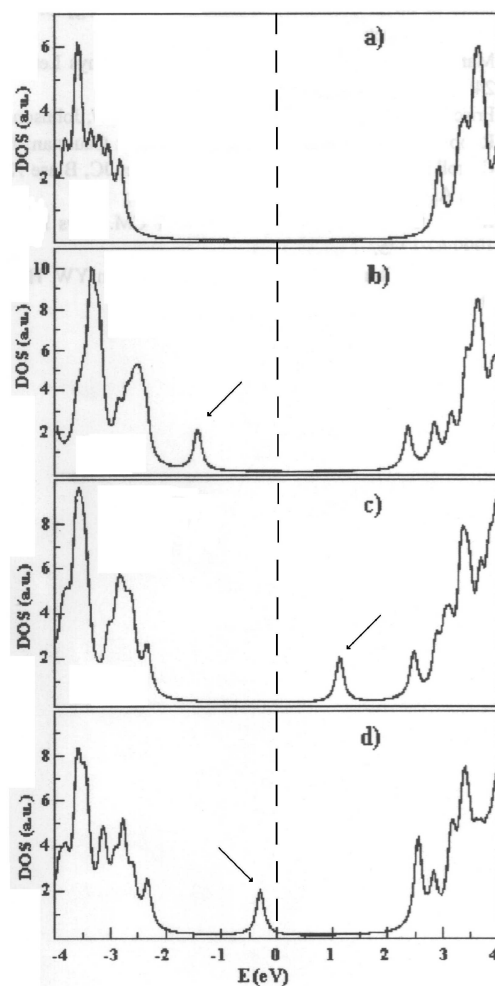


Figura 3.7: DOS para (a) Uma folha gráfica de BN e três nanocones com diferentes terminações: (b) B-N, (c) B-B e (d) N-N. As setas destacam os estados localizados e ressonantes próximos ao nível de Fermi.

Dessa forma, convém analisarmos os picos ressonantes mostrados nas figuras 3.7 (c) e (d). Para o caso (c), um cone terminado em uma ligação B-B, vemos um nível duplamente desocupado (acima do nível de Fermi). Este nível é associado à

presença dos átomos de boro, deficientes em elétrons se comparados aos átomos de nitrogênio, no ápice do nanocone. De forma similar, para a situação mostrada em (d), observamos um nível duplamente ocupado logo abaixo do nível de Fermi. Esse nível pode ser diretamente associado a presença dos átomos de nitrogênio presentes no ápice do nanocone, tais átomos apresentam um excesso de elétrons em sua camada de valência, quando comparados aos átomos de boro. A presença de tais níveis torna os nanocones bastante promissores, em termos de sua possível aplicação para dispositivos nanoeletrônicos. Uma vez que esses níveis encontram-se em uma faixa de energia bem definida, o valor de energia necessário para extrair elétrons de tais níveis, em um possível dispositivo emissor de elétrons, também o será. Da mesma forma, essa característica pode ser útil se pensarmos os nanocones como possíveis sondas em instrumentos de microscopia eletrônica com características de DOS pré-determinadas. Por outro lado, as DOS nas pontas, observáveis por espectroscopia de varredura por tunelamento, podem ser usadas para discriminar entre diferentes estruturas de ponta. Assim, o próximo passo na investigação dessa possibilidade é a análise da resposta dessas estruturas à aplicação de um campo elétrico externo.

### 3.5 Resposta eletrônica a um $\vec{E}$ externo

Levando-se em conta a estabilidade química e mecânica e a pequena degradação da ponta, nanocones de BN podem ser propostos como bons candidatos a emissores de campo. A emissão de campo ocorre quando elétrons são arrancados da superfície do cone através da aplicação de um campo elétrico externo intenso, no nanocone.

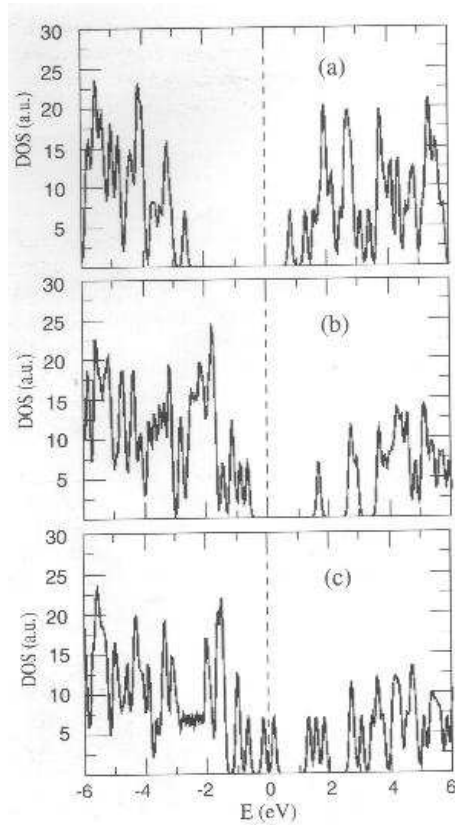


Figura 3.8: Densidades de estados para o cone terminado em uma ligação B-N sob campos de: (a)  $0 \text{ V/\AA}$ , (b)  $0.565 \text{ V/\AA}$  (c)  $1.13 \text{ V/\AA}$ .

Uma análise da estrutura eletrônica desses emissores, a qual é dependente da intensidade desse campo aplicado, fornece informações valiosas a respeito dos elétrons emitidos, variação da função trabalho e outras propriedades desses materiais.

Recentemente, Zhang et al. [60], Meunier et al. [61] e Charlier et al. [62] reportaram resultados a respeito do aumento da emissão eletrônica de campo para nanotubos de carbono dopados com boro, nanotubos compostos de BCN e tubos abertos terminados em átomos de boro, respectivamente. Todos esses trabalhos indicam que com a presença de átomos de B, a função trabalho é reduzida. Como

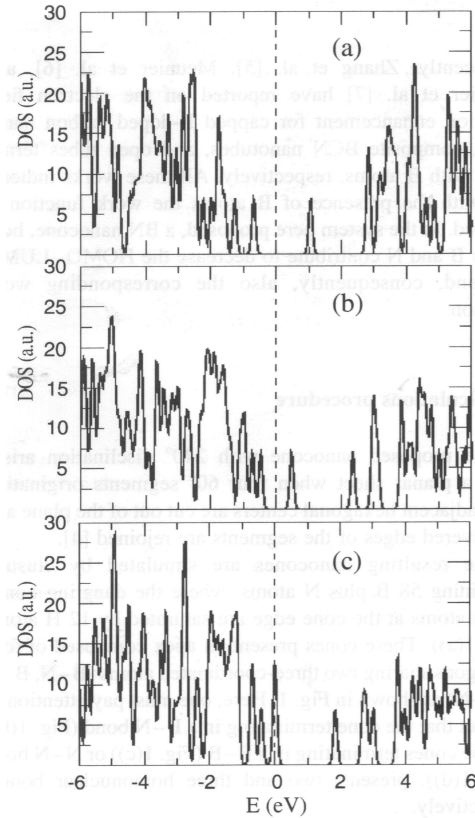


Figura 3.9: Densidades de estados para o cone terminado em uma ligação B-B sob campos de: (a)  $0 \text{ V/\AA}$ , (b)  $0.565 \text{ V/\AA}$  (c)  $1.13 \text{ V/\AA}$ .

observaremos em nosso nanocone, os átomos de B e N contribuem para a diminuição do *gap* e, conseqüentemente, a função trabalho do mesmo.

A ferramenta utilizada para a otimização da estrutura geométrica e cálculo das propriedades eletrônicas dos nanocones foi a teoria do funcional da densidade através do programa SIESTA [30], o qual realiza cálculos auto-consistentes através da resolução das equações de Kohn-Sham [34].

Foram analisadas as três terminações sugeridas (BN, BB e NN), para um campo elétrico externo entre  $0$  e  $1.13 \text{ V/\AA}$ , aplicado na direção paralela ao eixo dos cones.

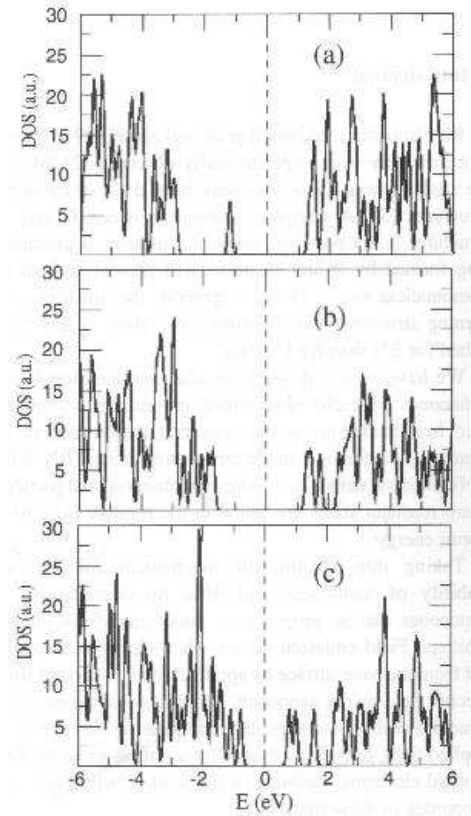


Figura 3.10: Densidades de estados para o cone terminado em uma ligação N-N sob campos de: (a)  $0 \text{ V/\AA}$ , (b)  $0.565 \text{ V/\AA}$  e (c)  $1.13 \text{ V/\AA}$ .

As densidades de estados são mostradas nas figuras 3.8, 3.9 e 3.10. O sistema sem campo é mostrado em (a), sob um campo de  $0.565 \text{ V/\AA}$  em (b) e, sob um campo de  $1.13 \text{ V/\AA}$  em (c), para todas as figuras (3.8, 3.9 e 3.10). A energia de Fermi tem valor igual a zero nas figuras. Para as três terminações estudadas foram observados comportamentos similares, tais como a redução do *gap* entre o último orbital molecular ocupado (HOMO - *highest occupied molecular orbital*) e o primeiro orbital molecular desocupado (LUMO - *lowest unoccupied molecular orbital*), a medida que o campo elétrico aumenta.

Observando-se a figura 3.8, para o sistema terminado em uma ligação B-N, podemos notar uma redução do *gap* de aproximadamente 2.66 eV. Tal redução é decorrente de um movimento simultâneo dos níveis do N e B (localizados próximos ao nível de Fermi, conforme discutido anteriormente para a figura 3.7), juntamente com o deslocamento dos níveis do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução em direção ao nível de Fermi. Os níveis ressonantes, associados com os átomos de B ( $\approx 1eV$  acima do nível de Fermi) e N ( $\approx 3eV$  abaixo do nível de Fermi), na DOS para o cone sem a presença de campo elétrico, podem ser vistos na figura 3.8 (a). A medida que a intensidade do campo aumenta, ambos os níveis são deslocados em direção a banda de valência, cujo topo move-se para valores maiores de energia, aproximando-se de  $E_f$  (figura 3.8 (b)). Esse comportamento é acentuado quando o cone é submetido a um campo de  $1.13 \text{ V/\AA}$ , como é observado na figura 3.8 (c).

Já para o nanocone terminado em uma ligação B-N (figura 3.9 (a)-(c)), uma redução do *gap* de aproximadamente 1.63 eV é observada quando vamos de (a) para (c). Um nível desocupado (estado aceitador) aparece acima de  $E_f$ , para o caso de campo igual a zero (3.9 (a)). A medida que o campo torna-se mais forte, esse nível se desloca em direção a banda de valência, juntamente com o movimento do topo da banda de valência para valores maiores de energia.

Finalmente, o cone terminado em uma ligação N-N (figura 3.10 (a)-(c)) apresenta uma variação do *gap* de 2.42 eV, quando o campo aplicado varia de zero a  $1.13 \text{ V/\AA}$ . O nível localizado e ressonante, abaixo de  $E_f$  (estado doador), o qual é associado



com a presença de átomos de N no ápice do cone (comparando-se ao caso mostrado na figura 3.7), para a situação de campo igual a zero, desaparece da região do *gap* quando o campo é aplicado, juntando-se aos níveis no topo da banda de valência, como visto na figura 3.10 (b).

Considerando-se que a DOS próxima ao nível de Fermi desempenha um papel fundamental nas propriedades de emissão de campo, nossos resultados para cones de BN demonstram que os *gaps* HOMO-LUMO decrescem substancialmente com o aumento da intensidade do campo elétrico aplicado [54]. Uma possível aplicação dos nanocones de BN é seu uso como fontes frias de elétrons em *displays* de emissão de campo, de forma similar ao que foi mostrado para os nanocones de C [63, 64]. Além disso, eles podem ser pensados como possíveis sondas para dispositivos em microscopia eletrônica.

### 3.6 A distribuição de carga nos nanocones

Além de fazermos uma análise para o comportamento da DOS dos nanocones de BN, sem e com a presença de um campo elétrico externo, fizemos um estudo da distribuição de carga realizando uma comparação com uma folha planar gráfitica e, também, com nanotubos de BN.

A análise de carga é feita dividindo-se o cone em várias camadas de átomos, perpendiculares ao eixo do cone, ordenadas de forma crescente, a partir do ápice do cone até a extremidade aberta, saturada com átomos de H, como mostrado na figura 3.11. Essas camadas são constituídas por: (1) dois átomos, (2) dez átomos,

(3) quatorze átomos e (4) dezoito átomos. A quinta camada não é considerada em nossa análise devido a sua proximidade com os átomos de H. Para compararmos as distribuições de carga em sistemas de BN com diferentes características geométricas, realizamos cálculos de supercélula para uma folha planar de BN e dois nanotubos de BN, sendo um do tipo *armchair* (5,5) e outro *zigzag* (9,0). A escolha desses nanotubos deve-se ao fato de os mesmos apresentarem diâmetros, 6.8 Å para o tubo (5,5) e 7.1 Å para o (9,0), próximos ao valor medido para a extremidade aberta do cone (6.8 Å). Estruturas planares de BN, do tipo grafite, apresentam simetria translacional ao longo de duas direções. Quando nanotubos são formados a partir de estruturas planares, a simetria translacional ao longo de uma direção é perdida, resultando em estruturas quasi-unidimensionais. Para nanocones, por outro lado, a simetria translacional é completamente perdida, com os cones sendo semi-infinitos ao longo de seu eixo. Em um sistema constituído por átomos de BN, as ligações B-N são heteropolares, sendo a polaridade de uma ligação particular dependente do arranjo dos átomos. Em uma rede planar, ocorre uma hibridização do tipo  $sp^2$  dos orbitais atômicos e existe uma sobreposição dos orbitais dos elétrons de valência. Como resultado, os elétrons de valência tendem a blindar os potenciais iônicos do B e N levando a ligações B-N com uma polaridade relativamente baixa.

As cargas de Mulliken, calculadas para os átomos de B e N nas estruturas planares de BN são iguais a 3.80 e 4.20, respectivamente. Para um nanotubo, sua geometria cilíndrica induz uma hibridização intermediária  $sp^{2+\alpha}$  nos orbitais atômicos, exceto para aqueles ao longo da direção do eixo, que permanecem com a

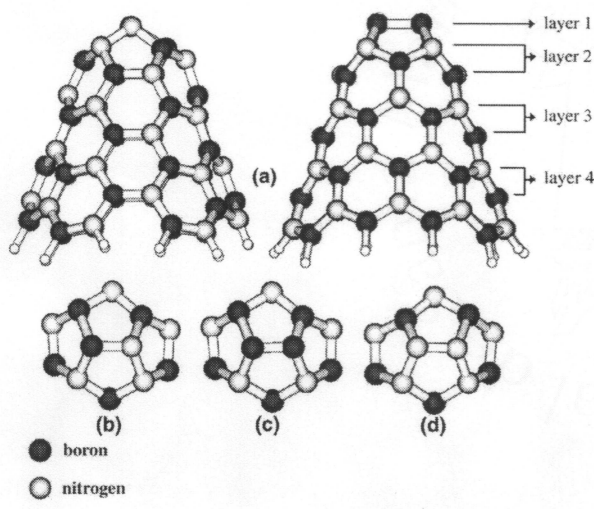


Figura 3.11: (a) Visões laterais da estrutura do cone, rotacionadas de  $90^\circ$  uma em relação a outra. As camadas de átomos são mostradas de forma esquemática. As pontas são constituídas por quatro pentágonos e ápices com dois átomos bi-coordenados: (b)BN, (c) BB e (d) NN.

mesma hibridização original ( $sp^2$ ).

Quanto menor for o raio do nanotubo, maior será o valor de  $\alpha$  [65]. Isso reduz a sobreposição entre os orbitais de valência o que, por sua vez, reduz a blindagem dos potenciais iônicos de B e N e, conseqüentemente, aumenta a polaridade da ligação B-N. Isso leva a distribuições de carga mais localizadas quando comparadas as estruturas planares (as quais podem ser consideradas como nanotubos de raio infinito). As cargas calculadas para os átomos de B e N nos tubos (5,5) e (9,0) são similares, em torno de 3.77 (B) e 4.23 (N).

A geometria peculiar dos nanocones leva a diferentes ambientes estruturais para átomos a diferentes distâncias da ponta. Dessa forma, a análise da distribuição de

Tabela 3.1: Valores médios de carga eletrônica para os átomos de B ( $Q_B$ ), N ( $Q_N$ ) e para o par BN ( $(Q_B + Q_N)$ ), para os cones terminados em BN, BB e NN. A diferença de carga eletrônica por átomo é dada por  $((Q_N - Q_B)/2)$ .

<b>Terminação</b>	<b>Camada</b>	$Q_B$	$Q_N$	$(Q_N - Q_B)/2$	$(Q_B + Q_N)$
BN	1	3.41	4.64	0.61	8.05
	2	3.55	4.45	0.45	8.00
	3	3.63	4.37	0.37	8.00
	4	3.64	4.35	0.35	7.99
BB	1	3.23	-	-	6.46
	2	3.51	4.41	0.45	7.92
	3	3.63	4.37	0.37	7.99
	4	3.64	4.35	0.35	7.99
NN	1	-	4.86	-	9.71
	2	3.60	4.47	0.44	8.07
	3	3.63	4.37	0.37	8.00
	4	3.64	4.35	0.35	7.99

carga é realizada considerando os nanocones como pilhas de camadas de átomos de BN, com diâmetro crescente, como pode ser visto na figura 3.11. Os valores médios para as cargas dos átomos de B e N nas diferentes camadas dos cones são mostradas na tabela 3.1, para as três terminações estudadas (BN, BB e NN).

As cargas de Mulliken calculadas são mostradas na tabela 3.1. Para o cone

cuja terminação é composta pelo par BN, as ligações B-N apresentam uma maior polaridade quando próximas da ponta. O caráter polar pode ser estimado pela diferença entre as cargas eletrônicas médias nos átomos B e N vizinhos em diferentes camadas no cone  $((Q_N - Q_B)/2)$ , a qual varia de 0.35 na quarta camada até 0.61 na ponta. Esses valores podem ser comparados com os mesmos valores para a folha planar BN e os correspondentes nanotubos de BN, os quais são 0.20 e 0.23, respectivamente. Quanto maior o confinamento dos elétrons de valência, menor será a capacidade desses elétrons blindarem os potenciais iônicos e, conseqüentemente, maiores as diferenças entre os valores das cargas médias entre os átomos de B e N. Além disso, para o caso do nanocone terminado em BN, é notável que basicamente todos os rearranjos de carga ocorrem entre os átomos pertencentes as mesmas camadas, com praticamente nenhuma transferência de carga entre camadas. Para os cones terminados em BB e NN, por outro lado, transferências de carga entre as camadas (1) e (2) são observadas. Os átomos de B (N) na ponta BB (NN) ganham (perdem) carga de (para) ambos os átomos B e N da segunda camada, como pode ser visto na tabela 3.1. Mesmo nesses casos, as transferências de carga entre camadas são menores do que aquelas dentro das correspondentes camadas.

Como resultado geral, nota-se que as distribuições de carga da terceira e quarta camadas basicamente não são afetadas pela terminação da ponta e, de modo geral, pode-se assumir que ocorra estabilização da carga na quarta camada. Além disso, uma comparação entre as cargas médias na quarta camada dos cones e carga nos nanotubos mostra diferenças muito pequenas, com variações iguais a 0.12 para o

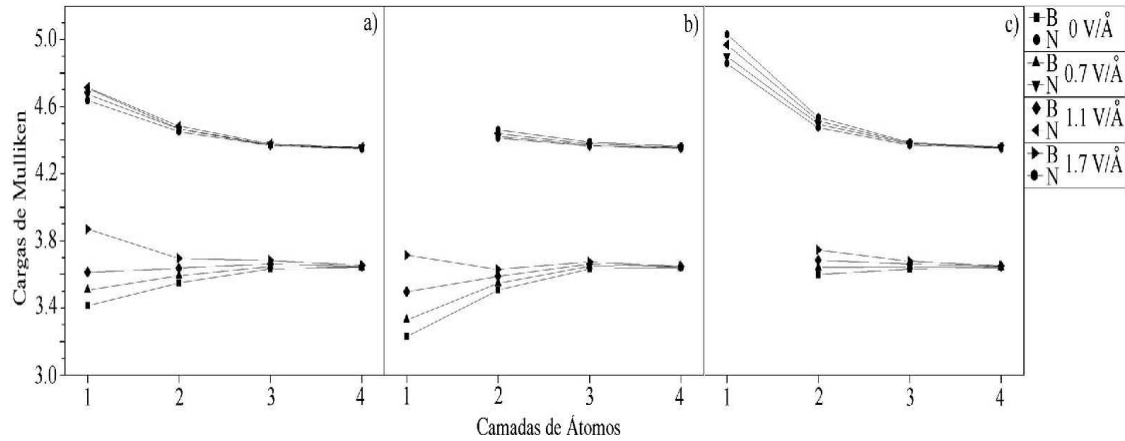


Figura 3.12: Variações das concentrações de carga médias para os átomos de B e N em diferentes camadas para cones terminados em (a) BN, (b) BB e (c) NN sob campos elétricos variando de 0 a  $1.7 \text{ V/\AA}$ .

tubo *armchair* (5,5) e 0.08 para o *zigzag* (9,0).

Os efeitos da aplicação de um campo elétrico externo, de até  $1.7 \text{ V/\AA}$ , ao longo do eixo dos cones, nas distribuições de carga, são ilustrados na figura 3.12. É bastante evidente que, para o cone terminado em BN (figura 3.12 (a)), os átomos de B próximos a ponta (camadas (1) e (2)) são muito mais sensíveis ao campo elétrico se comparados aos átomos de N. Também é notável que, para as camadas (3) e (4), tanto os átomos de B quanto os de N, são pouco afetados pelo campo.

Similarmente ao cone terminado em BN, para o caso do cone terminado em NN, as camadas de valência dos átomos de N da ponta são praticamente saturadas, apresentando um valor de 5.04 para um campo elétrico de intensidade igual a  $1.7 \text{ V/\AA}$ . Como mostrado na tabela 3.2, isso representa um aumento de 0.18 na carga eletrônica dos átomos de N quando comparados ao caso da ausência do campo elé-

Tabela 3.2: Variações totais das concentrações de carga média nos átomos de B e N em diferentes camadas de átomos, para os cones terminados em BN, BB e NN, devidas à aplicação de um campo elétrico de 1.7 V/Å.

Terminação	Camada	$\Delta Q_B$	$\Delta Q_N$	$\Delta Q_{B+N}$
BN	1	0.46	0.07	0.53
	2	0.15	0.02	0.17
	3	0.03	0.00	0.05
	4	0.00	0.00	0.00
BB	1	0.49	-	0.49
	2	0.12	0.05	0.17
	3	0.04	0.02	0.06
	4	0.01	0.01	0.02
NN	1	-	0.18	0.18
	2	0.15	0.06	0.21
	3	0.05	0.02	0.07
	4	0.01	0.01	0.02

trico e é em torno de 2.5 vezes menor do que a quantidade de carga adicional nos cones terminados em BN e BB, sob a influência do mesmo campo elétrico. Esse aumento de carga para os átomos de N, localizados na ponta do cone terminado em NN, é da mesma magnitude daquele observado para os átomos de B na segunda camada, no mesmo cone. Isso reforça a maior sensibilidade ao campo elétrico dos

átomos de B quando comparados aos átomos de N.

Nossos resultados mostram claramente um acúmulo de carga nos átomos de B na ponta do cone com o aumento da intensidade do campo. A grande polaridade da ligação B-N na ponta leva ao aumento do caráter atômico da carga nessa região. Essa carga adicional nos átomos de B na ponta, devido ao campo elétrico externo, irá reduzir a energia necessária para extrair um elétron da ponta do cone, o que implica na redução da função trabalho do sistema. Esses resultados podem ser relacionados com os recentes trabalhos em aumento da emissão eletrônica de campo para nanotubos de carbono fechados, dopados com átomos de B [60], nanotubos compostos de BCN [61] e tubos abertos terminados em átomos de B [62]. Além disso, Dorozhkin et al. [66] mostraram que a redução da voltagem limite está diretamente relacionada à diminuição no raio do ápice em nanotubos BCN em um experimento de emissão de campo. Para os nanocones de BN, tanto a ocorrência natural de átomos de B na estrutura quanto as pontas particularmente agudas contribuem para aumentar as propriedades de emissão.

### 3.7 O efeito do $\vec{E}$ externo sobre a geometria

Uma pergunta que pode ser feita a respeito da aplicação de um campo elétrico externo é o efeito que o mesmo pode ter sob a estrutura geométrica e arranjo atômico dos nanocones de BN. Dessa forma, o deslocamento das posições atômicas originais é calculado para duas situações: (i) campo elétrico igual a zero e (ii) um campo externo de 1.7 VÅ, para os cones mostrados na figura 3.6.



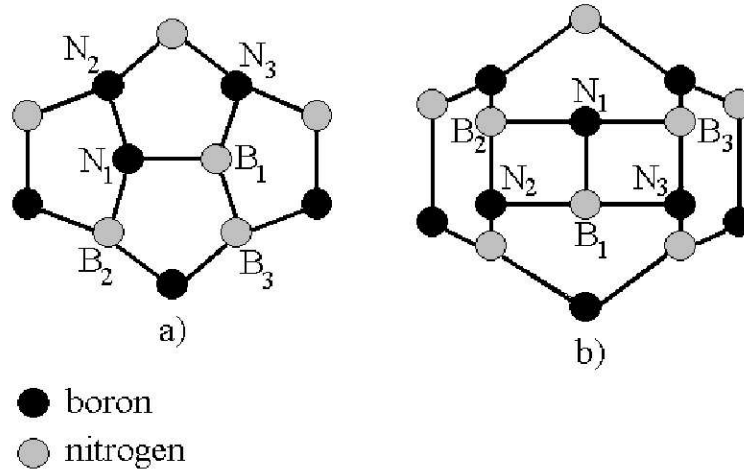


Figura 3.13: Visões superiores das pontas (a) 4-P e (b) 2-QH. Os átomos  $B_1$  e  $N_1$  são os átomos nos ápices, com seus vizinhos em camadas subjacentes nomeados de (a)  $B_2$  a  $B_6$ ,  $N_2$  a  $N_6$  e (b)  $B_2$  a  $B_8$ ,  $N_2$  a  $N_8$ , respectivamente.

Foi observado que os átomos de ambos os sistemas foram levemente deslocados de suas posições originais a medida que o campo elétrico externo e as estruturas são otimizadas. Tais deslocamentos são mais pronunciados para os átomos na ponta dos cones, onde os desvios da rede hexagonal estão localizados. Os valores para esses deslocamentos são mostrados nas tabelas 3.3 e 3.4 e relacionados às posições atômicas originariamente mostradas na figura 3.13. Como pode ser observada na tabela 3.3 e 3.4, para ambos os cones, os átomos do ápice ( $B_1$ ) são mais deslocados de suas posições originais do que os  $N_1$ . Além disso, para os átomos de N no ápice ( $N_1$ ), aqueles relacionados ao cone 4-P apresentam um maior deslocamento quando comparados aos no cone 2-QH. Também pode-se observar que os deslocamentos tornam-se menores à medida que nos aproximamos da extremidade aberta

Tabela 3.3: Deslocamentos atômicos ( $\text{\AA}$ ) para os átomos da ponta do cone 4-P, como resultado da aplicação de um campo elétrico igual a  $1.7 \text{ V/\AA}$ .

Sistema	Átomos de B	Deslocamento	Átomos de N	Deslocamento
4-P	$B_1$	0.69	$N_1$	0.59
	$B_2$	0.37	$N_2$	0.56
	$B_3$	0.43	$N_3$	0.52
	$B_4$	0.38	$N_4$	0.38
	$B_5$	0.51	$N_5$	0.37
	$B_6$	0.38	$N_6$	0.34

do cone. Esse é um resultado esperado desde que os desvios da estrutura planar são supostamente associados com os defeitos da ponta.

### 3.8 Localização do HOMO e LUMO nos cones 4-P e 2-QH

As figuras 3.14 e 3.15 mostram a localização do HOMO e LUMO, com e sem a presença de campo elétrico externo, para os cones 2-QH e 4-P, respectivamente. Comparando-se as distribuições do HOMO-LUMO para ambos os cones (3.14 ( $a_1$ ), ( $a_2$ ) e 3.15 ( $a_1$ ), ( $a_2$ )) fica claro que existe uma localização mais pronunciada desses estados, no ápice do cone 4-P, do que para o sistema 2-QH.

Entretanto, após a aplicação do campo elétrico, ambos os cones apresentam um

Tabela 3.4: Deslocamentos atômicos ( $\text{\AA}$ ) para os átomos da ponta do cone 2-QH, como resultado da aplicação de um campo elétrico igual a  $1.7 \text{ V/\AA}$ .

Sistema	Átomos de B	Deslocamento	Átomos de N	Deslocamento
2-QH	$B_1$	0.64	$N_1$	0.16
	$B_2$	0.18	$N_2$	0.17
	$B_3$	0.15	$N_3$	0.15
	$B_4$	0.12	$N_4$	0.12
	$B_5$	0.11	$N_5$	0.12
	$B_6$	0.09	$N_6$	0.10
	$B_7$	0.06	$N_7$	0.10
	$B_8$	0.08	$N_8$	0.08

comportamento similar, com a concentração dos estados do HOMO e LUMO em seus ápices (mais precisamente nos átomos de boro). Esse fato ilustra e reforça o papel do B em uma possível aplicação dessas estruturas como dispositivos eletrônicos emissores de campo.

### 3.9 A distribuição de carga nos nanocones 4-P e 2-QH

As cargas de Mulliken médias para os átomos em diferentes camadas dos cones, para situação de campo elétrico igual a zero, são mostradas na tabela 3.5. Para

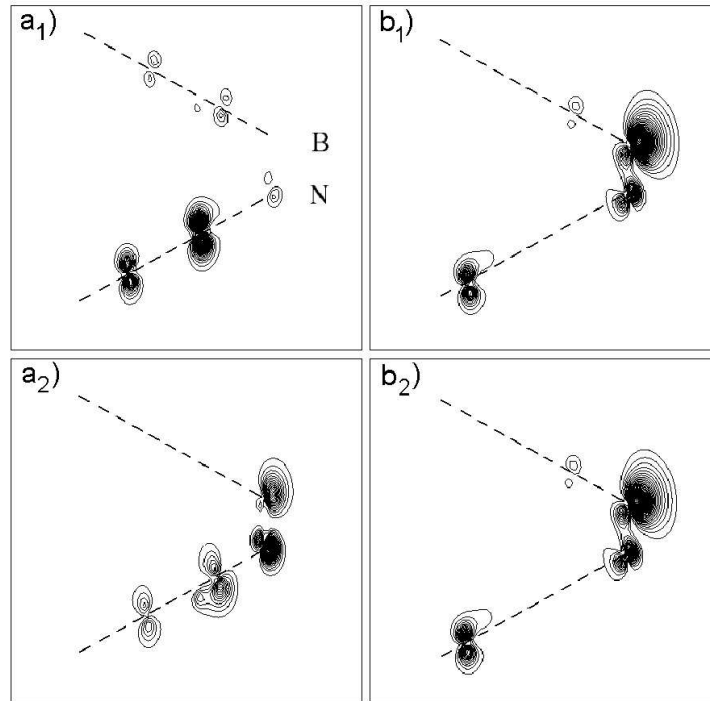


Figura 3.14: Localização do HOMO e LUMO para o cone 2-QH sob campo elétrico igual a zero ( $(a_1)$ ,  $(a_2)$ ) e sob campo elétrico igual a  $1.7 \text{ V}/\text{Å}$  ( $(b_1)$ ,  $(b_2)$ ). As posições relativas dos cones é ilustrada pelas linhas pontilhadas. As posições dos átomos de B e N, para todos os cones, são iguais àquelas ilustradas em  $(a_1)$ .

as camadas afastadas da ponta, (1) e (2) na figura 3.6, as distribuições de carga são praticamente as mesmas para ambos os cones, mostrando que as diferenças no comportamento eletrônico, entre os cones, são restritas à região da ponta. Para ambos os cones, as ligações químicas nas pontas mostram um alto caráter polar. Esse caráter polar pode ser estimado pela diferença entre as cargas eletrônicas médias nos átomos vizinhos de B e N numa mesma camada [67] e deve ser relacionado com a topologia e ambiente químico das terminações das pontas dos cones.

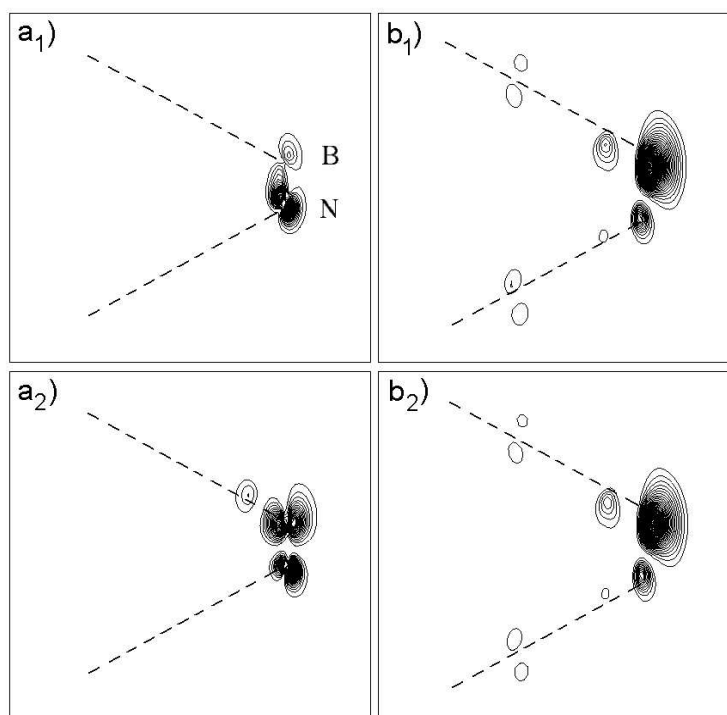


Figura 3.15: Localização do HOMO e LUMO para o cone 4-P sob campo elétrico igual a zero ( $(a_1)$ ,  $(a_2)$ ) e sob campo elétrico igual a  $1.7 \text{ V}/\text{Å}$  ( $(b_1)$ ,  $(b_2)$ ). As posições relativas dos cones é ilustrada pelas linhas pontilhadas. As posições dos átomos de B e N, para todos os cones, são iguais àquelas ilustradas em  $(a_1)$ .

Os efeitos da aplicação de um campo elétrico externo de  $1.7 \text{ V}/\text{Å}$ , aplicado ao longo dos eixos dos cones, é mostrado na tabela 3.6. Nela pode-se observar que os rearranjos de carga decrescem rapidamente a medida que nos dirigimos para as camadas mais afastadas da ponta, resultando em valores muito pequenos para as camadas (1) e (2). Existe uma concentração de carga nas pontas, como esperado. Essa concentração de carga é maior para os átomos do cone 2-QH. Na verdade, a variação de carga na camada (5) do cone 4-P é aproximadamente igual à média da

Tabela 3.5: Valores médios de carga eletrônica para os átomos de B ( $Q_B$ ), N ( $Q_N$ ) e para o par BN ( $(Q_B + Q_N)$ ), para os cones 4-P e 2-QH. A diferença de carga eletrônica média entre átomos vizinhos de B e N, dentro de uma mesma camada, é dada por  $((Q_N - Q_B)/2)$ .

Sistema	Camada	$Q_B$	$Q_N$	$(Q_N - Q_B)/2$	$(Q_B + Q_N)$
4-P	1	3.64	4.35	0.35	7.99
	2	3.63	4.37	0.37	8.00
	3	3.55	4.45	0.45	8.00
	4	-	-	-	-
	5	3.41	4.64	0.61	8.05
2-QH	1	3.64	4.35	0.35	7.99
	2	3.63	4.37	0.37	8.00
	3	3.60	4.40	0.40	8.00
	4	3.52	4.48	0.48	8.00
	5	3.52	4.60	0.54	8.12

redistribuição da carga nas camadas (4) e (5) do cone 2-QH.

Para ambos os cones, os átomos de B nos ápices mostram uma resposta mais pronunciada ao campo elétrico externo. A média entre a redistribuição de carga nos átomos de B nas camadas (4) e (5) do cone 2-QH resulta, novamente, num valor aproximadamente igual àquele encontrado para os átomos de B na camada (5) do cone 4-P. Os efeitos do campo elétrico nas cargas dos átomos de N nas pontas são,

Tabela 3.6: Variações totais das concentrações de cargas médias nos átomos de B e N para diferentes camadas de átomos, para os cones 4-P e 2-QH, devidas à aplicação de um campo elétrico igual a 1.7 V/Å.

Sistema	Camada	$\Delta Q_B$	$\Delta Q_N$	$\Delta Q_{B+N}$
4-P	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.05	0.00	0.05
	3	0.15	0.02	0.17
	4	-	-	-
	5	0.46	0.07	0.53
2-QH	1	0.00	0.01	0.01
	2	0.02	0.02	0.04
	3	0.08	0.04	0.12
	4	0.24	0.10	0.34
	5	0.61	0.20	0.81

entretanto, notadamente diferentes para os cones 4-P e 2-QH. Os átomos de N da ponta do cone 2-QH são mais afetados pelo campo elétrico, com os rearranjos das cargas médias em (4) e (5) desse cone sendo o dobro do valor encontrado para a camada (5) do cone 4-P.

O cone 4-P apresenta duas ligações homonucleares, como pode ser observado na figura 3.13. Em consequência dessas ligações homonucleares, dois átomos da ponta,  $B_2$  e  $B_3$ , não são equivalentes, desde que seus primeiros vizinhos não são os mesmos.

Isso leva a desvios para os valores das cargas médias apresentadas nas tabelas 3.5 e 3.6. O átomo  $B_2$  é completamente cercado por átomos de N, enquanto que o  $B_3$  é ligado a dois N e um B. Essa não equivalência dos átomos  $B_2$  e  $B_3$  é responsável pelos valores de carga diferentes entre eles, com as cargas eletrônicas sendo iguais a 3.542 ( $B_2$ ) e 3.405 ( $B_3$ ). Essa diferença é associada ao ambiente atômico. De fato, os átomos  $B_1$  e  $B_3$ , que possuem os mesmos vizinhos, apresentam praticamente a mesma carga, apesar de estarem em camadas diferentes. A medida que o campo elétrico é aplicado, essa similaridade não é mais observada, com a variação de carga no átomo  $B_1$  sendo quatro vezes maior do que aquela para o átomo  $B_3$ . Para os átomos de N na ponta,  $N_2$  e  $N_3$ , sem a presença de campo, um comportamento similar é observado, com as cargas eletrônicas em  $N_2$  e  $N_3$  sendo, 4.605 e 4.449, respectivamente. Com a aplicação do campo, a mudança nas concentrações de carga dos átomos  $N_1$  e  $N_3$  é praticamente a mesma. Esses resultados ilustram o papel da ponta em concentrar carga, bem como a resposta mais pronunciada dos átomos de B ao campo elétrico externo.

Por outro lado, para o cone 2-QH, nenhuma ligação homonuclear é observada, como visto na figura 3.13. Os átomos da ponta ( $B_2$  e  $B_3$ ,  $N_2$  e  $N_3$ ) são equivalentes, com exatamente a mesma vizinhança. Como resultado, átomos da mesma espécie química nas mesmas camadas apresentam valores de cargas idênticos, com os valores médios apresentados nas tabelas 3.5 e 3.6 fornecendo uma ótima descrição das cargas atômicas.



# Capítulo 4

## Conclusões

Esta Tese tem como objetivo o estudo de algumas possíveis terminações para nanocones de boro e nitrogênio como  $240^\circ$  de disclinação. Nesse sentido, algumas estruturas foram estudadas, sendo que as mesmas diferenciavam-se entre si basicamente pelo tipo de defeito dominante em suas pontas. Tais defeitos se dividem em dois tipos principais: (i) anéis pentagonais de átomos com a presença de ligações homonucleares, do tipo B-B ou N-N e (ii) anéis quadrados de átomos, os quais garantem a inexistência de ligações “erradas” B-B e/ou N-N. O estudo desses dois tipos de terminações baseia-se no fato das mesmas serem as mais aceitas na literatura, com uma indefinição acerca de qual é energeticamente preferível.

Após essa primeira análise, de caráter energético e estrutural, foram estudadas as respostas de algumas dessas estruturas à aplicação de campos elétricos de intensidades variadas. Foram observados os comportamentos eletrônicos dos nanocones, como, por exemplo, a distribuição e localização das densidades de estados, à medida

que o  $\vec{E}$  tornava-se mais intenso. Da mesma forma, as alterações nas distribuições de cargas, em cada átomo, foram analisadas. Esses estudos foram realizados de forma a nos aproximarmos de uma possível situação experimental e aplicativa para tais estruturas, as quais podem ser pensadas como partes de dispositivos eletrônicos destinados à emissão de campo ou ainda como prováveis sondas em dispositivos de microscopia eletrônica.

Apresentamos uma sugestão para um possível fechamento de nanocones de BN com  $240^\circ$  de disclinação, o qual se caracteriza por apresentar uma ponta constituída por quatro pentágonos compartilhando dois átomos tri-coordenados em seu ápice, os quais podem ser um átomo de B e um átomo N (BN), dois átomos de B (BB) ou dois átomos de N (NN). Tal estrutura inédita foi totalmente concebida pelo nosso grupo e caracteriza-se ainda por apresentar no mínimo duas ligações homonucleares (para o caso BN) e no máximo três ligações homonucleares (para os casos BB e NN). A estrutura, por nós sugerida, é também comparada a outra, a qual se caracteriza por apresentar uma ponta constituída por dois anéis quadrados e dois anéis hexagonais, compartilhando dois átomos tri-coordenados em seu ápice, e inexistência de ligações homonucleares. Essas estruturas foram comparadas em termos energéticos, sendo que foi observada uma pequena vantagem da estrutura por nós sugerida em relação às demais no ponto de vista da estabilidade. Dessa maneira, mostramos que existe uma preferência por pentágonos como estruturas responsáveis pelo fechamento dos nanocones de BN em detrimento de anéis quadrados ou outras estruturas pensadas e sugeridas na literatura, ou seja, mesmo com a inclusão

inevitável de ligações homonucleares (para o caso de anéis pentagonais), as mesmas são preferíveis se comparadas à distorção da rede causada por anéis quadrados. A observação de tal tendência para nanocones de BN, entretanto, depende de uma melhor caracterização experimental de tais estruturas.

No sentido de observarmos a influência da espécie química, do arranjo estrutural e do número de ligações homonucleares nas densidades de estados dos nanocones por nós sugeridos, fizemos uma análise das mesmas com e sem a presença de um campo elétrico externo. Considerando que as densidades de estados próximas ao nível de Fermi desempenham um papel fundamental nas propriedades de emissão de campo, nossos resultados demonstraram que os *gaps* HOMO-LUMO decrescem substancialmente com o aumento do campo elétrico aplicado. Além disso, ficaram claros os papéis dos átomos de B e N como responsáveis pela inclusão de níveis aceitadores e doadores, respectivamente, nas regiões imediatamente acima e abaixo do nível de Fermi.

Em relação à distribuição de carga em nossos nanocones, nossos resultados mostram claramente um acúmulo de carga nos átomos de B na ponta do nanocône, à medida que o campo elétrico externo é aumentado. Tal acúmulo de carga é associado ao aumento da polaridade das ligações B-N na ponta dos cones, a qual leva, por sua vez, a uma concentração de elétrons e buracos nos átomos de N e B, respectivamente. Essa carga adicional nos átomos de B reduzirá a energia necessária para extrair-se um elétron da ponta do cone, o que implica em uma redução da função trabalho do sistema. Nossos resultados estão de acordo com demais trabalhos que relacionaram

a presença de átomos de B em nanoestruturas ao aumento da emissão por campo das mesmas.

Finalmente, as localizações do HOMO e LUMO, para os cones, também mostra um comportamento interessante dos mesmos frente à aplicação de um campo elétrico externo. Segundo nossos resultados há claramente uma localização desses estados na região do ápice dos nanocones, mais especificamente na região sobre os átomos de B do ápice. Esse fato reforça o papel relevante desempenhado pelos átomos de B em uma possível aplicação dessas estruturas como dispositivos eletrônicos emissores de campo.

A nanociência ainda é bastante jovem sendo ainda os próprios nanotubos de carbono (os responsáveis por essa explosão científica e tecnológica e primeiras nanoestruturas observadas) alvos de sucessivos estudos. Dessa forma, este trabalho pretende contribuir com sua parcela de informações a respeito de uma parte ainda pouco explorada desse incrível “nanomundo”.

# Referências Bibliográficas

- [1] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [2] J. Despres, E. Daguerre e K. Lafdi, *Carbon* **33**, 87 (1995).
- [3] N. G. Chopra, L. Benedict, V. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie e A. Zettl, *Nature* **377**, 135 (1995).
- [4] B. I. Yakobson, C. J. Brabec e J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2511 (1996).
- [5] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen e J. M. Gibson, *Nature* **381**, 678 (1996).
- [6] E. W. Wong, P. E. Sheehan e C. M. Lieber, *Science* **277**, 1971 (1997).
- [7] E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier e A. Rubio, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4502 (1998).
- [8] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti e J. Bernholc, *J. Chem. Phys.* **104**, 2089 (1996).
- [9] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yamilos e M. M. J. Treacy, *Phys. Rev. B* **58**, 14013 (1998).
- [10] S. Iijima e T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- [11] D. S. Bethune, C. H. Kiang e M. S. Devries, *Nature*, **363**, 605 (1993).

- 
- [12] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus e P. Avouris, *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Springer, Berlim (2001).
- [13] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, Londres (1998).
- [14] P. J. F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures*. Cambridge University Press, Cambridge (1999).
- [15] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi e T. Thio, *Nature* **382**, 54 (1996).
- [16] L. Chico, V. H. Crespi, L. X. Benedict, S. G. Louie e M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 971 (1996); S. Peng e K. Cho, *Nano Letters* **3**, 513 (2003).
- [17] J. C. Charlier, T. W. Ebbesen e P. Lambin, *Phys. Rev. B* **53**, 11108 (1996).
- [18] J. C. Charlier e G. M. Rignanese, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5970 (2001).
- [19] W. A. de Heer, A. Chatelain e D. Ugarte, *Science* **270**, 1179 (1995); A. G. Rinzler et al., *Science* **269**, 1550 (1995); P. G. Collins e A. Zettl, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1969 (1996).
- [20] W. A. de Heer, J.-M. Bonard, K. Fauth, A. Chatelain, L. Forro e D. Ugarte, *Adv. Mater.* **9**, 87 (1997).
- [21] R. Tamura e M. Tsukada, *Phys. Rev. B* **49**, 7697 (1994); **52**, 6015 (1995).
- [22] P. Kim, T. W. Odom, J.-L. Huang e C. M. Lieber, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1225 (1999).

- [23] D. L. Carroll, P. Redlich, P. M. Ajayan, J.-C. Charlier, X. Blase, A. de Vita e R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2811 (1997).
- [24] A. Krishnan, E. Dujardin, M. M. J. Treacy, J. Hugdahl, S. Lynum e T. W. Ebbesen, *Nature (London)* **388**, 451 (1997).
- [25] H. W. Kroto, *Nature (London)* **329**, 529 (1987).
- [26] J. Han e R. Jaffe, *J. Chem. Phys.* **108**, 2817 (1998).
- [27] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus e P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, San Diego, 1996).
- [28] S. Berber, Y.-K. Kwon e D. Tománeck, *Phys. Rev. B* **62**, R2291 (2000).
- [29] A. Rubio, J. L. Corkill e M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **49**, 5081 (1994).
- [30] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, J. M. Soler, *Int. J. Quant. Chem.* **65**, 453 (1997); P. Ordejón, E. Artacho, J. M. Soler, *Phys. Rev. B* **53**, 10441 (1996).
- [31] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, M. Ehrig, H. Horn e C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **162**, 165 (1989).
- [32] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, et al. *GAUSSIAN 98*. Pittsburgh: Gaussian (1998).
- [33] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [34] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).

- 
- [35] E. Fermi, *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* **6**, 602 (1927),  
L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [36] M. Levy e J. P. Perdew, *Int. J. Quant. Chem.* **21** (2), 511 (1982).
- [37] C. O. Almbladh, U. Von Barth, R. Van Leeuwen, *Int. J. Mod. Phys. B* **13**, 535  
(1999).
- [38] A. Nagy, R. G. Parr, *Procc. Indian Academy of Sciences-Chem. Sci.* **106**, 217  
(1994).
- [39] D. M. Ceperley e B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [40] J. P. Perdew e A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [41] D. M. Bylander e L. Kleinmann, *Phys. Rev. B* **36**, 3229 (1987).
- [42] N. Troullier e J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [43] G. P. Kerker, *J. Phys. C* **13**, 189 (1978).
- [44] G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schluter, *Phys. Rev. B* **29**, 4199 (1982).
- [45] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. Garcia e J. M. Soler, *Phys. Stat.  
Sol. (b)* **215**, 809 (1999).
- [46] P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler e A. Garcia, *User's  
Guide SIESTA 0.11.fl*, Madri, Espanha.
- [47] S. Iijima, T. Ichihashi e Y. Ando, *Nature* **356**, 776 (1992).



- [48] M. Ge e K. Sattler, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 710 (1194); M. Ge e K. Sattler, *Chem. Phys. Lett.* **220**, 192 (1994).
- [49] L. Bourgeois, Y. Bando, W. Q. Han e T. Sato, *Phys. Rev. B* **61**, 7687 (2000).
- [50] M. Terauchi, M. Tanaka, K. Suzuki, A. Ogino e K. Kimura, *Chem. Phys. Lett.* **324**, 359 (2000).
- [51] S. Azevedo, M. S. C. Mazzoni, H. Chacham e R. W. Nunes, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2323 (2003).
- [52] R. Mota, M. Machado e P. Piquini, *Phys. Status Solidi c* **0**, No. 2, 799 (2003).
- [53] M. P. Machado, P. Piquini e R. Mota, *Eur. Phys. J. D* **23**, 91 (2003).
- [54] M. Machado, R. Mota e P. Piquini, *Microelectron. J* **34**, 545 (2003).
- [55] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993); C. Lee, W. Yang e R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [56] P. W. Fowler, K. M. Rogers, G. Seifert, M. Terrones e H. Terrones, *Chem. Phys. Lett.* **299**, 359 (1999).
- [57] K. M. Rogers, P. W. Fowler, G. Seifert, *Chem. Phys. Lett.* **332**, 43 (2000).
- [58] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [59] M. Machado, P. Piquini e R. Mota, *Mat. Character.* **50**, 179 (2003).
- [60] G. Zhang, W. Duan e B. Gu, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2589 (2002).

- [61] V. Meunier, C. Roland, J. Bernholc e M. B. Nardelli, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 46 (2002).
- [62] J.-C. Charlier, M. Terrones, M. Baxendale, V. Meunier, T. Zacharia, N. L. Rupesinghe, W. Hsu, N. Grobert, H. Terrones e G. Amaturanga, *Nano Lett.* **2**, 1191 (2002).
- [63] L. R. Baylor, V. I. Merkulov, E. D. Ellis, M. A. Guillorn, D. H. Lowndes, A. V. Melechko, M. L. Simpson e J. H. Whealton, *J. Appl. Phys.* **91**, 4602 (2002).
- [64] K. A. Dean e B. R. Chamala, *J. Appl. Phys.* **85**, 3832 (1999).
- [65] T. W. Ebbesen e T. Takada, *Carbon* **33**, 973 (1995).
- [66] P. Dorozhkin, D. Goldberg, Y. Bando e Z.-C. Dong, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1083 (2002).
- [67] M. Machado, P. Piquini e R. Mota, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 428 (2004).

## Apêndice A

### Publicações Relacionadas com a Tese:

1. - **M. Machado**, P. Piquini e R. Mota. *The influence of the tip structure and the electric field on BN nanocones*, Nanotechnology **16**, 302 (2005).
2. - **M. Machado**, P. Piquini e R. Mota. *Charge distributions in BN nanocones: electric field and tip termination effects*, Chem. Phys. Lett. **392**, 428 (2004).
3. - **M. Machado**, R. Mota e P. Piquini. *Electronic properties of BN nanocones under electric fields*, Microelectronics J **34**, 545 (2003).
4. - **M. Machado**, P. Piquini e R. Mota. *Electronic properties of selected BN nanocones*, Mat. Charac. **50**, 179 (2003).
5. - **M. P. Machado**, P. Piquini e R. Mota. *Energetics and electronic properties of BN nanocones with pentagonal rings at their apexes*, Eur. Phys. J. D. **23**, 91 (2003).
6. - R. Mota, **M. Machado** e P. Piquini. *Structural and electronic properties of 240° nanocones*, Phys. Stat. Sol. (c) **0**, No. 2, 799 (2003).