

**ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DA
INTERAÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO COM
NANOTUBOS DE CARBONO SEMICONDUTORES**

por

Leandro Barros da Silva

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Ronaldo Mota,
apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal de Santa Maria em preenchimento final dos
requisitos para a obtenção do grau de **Mestre em Física**.

PPGF

Santa Maria, RS, Brasil

2004

T53
S5862

UFSM
Biblioteca Central

ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DA
INTERAÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO COM
NANOTUBOS DE CARBONO SEMICONDUTORES

por

Leandro Barros da Silva ×

UFSM
Biblioteca Central

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Ronaldo Mota,
apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal de Santa Maria em preenchimento final dos
requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

00004633

PPGF

UFSM
Biblioteca Central

Santa Maria, RS, Brasil

2004

058709

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

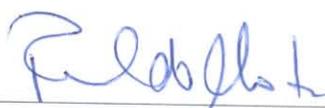
A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DA INTERAÇÃO DE
MONÓXIDO DE CARBONO COM NANOTUBOS DE
CARBONO SEMICONDUTORES**

elaborada por
Leandro Barros da Silva

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

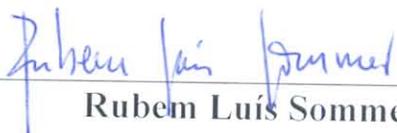
COMISSÃO EXAMINADORA:



Ronaldo Mota
(Presidente/Orientador)



Adalberto Fazzio



Rubem Luís Sommer

Santa Maria, 08 de outubro de 2004

**It's wrong to think that the task of physics
is to find out how nature is.
Physics concerns what we can say about nature.**

Niels Bohr, 1885-1965.

Físico dinamarquês.

À Tita.

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Ronaldo Mota pela orientação, acompanhamento, discussões e o empenho que sempre dedicou, fundamentais nesta primeira etapa de minha formação científica e à Solange, pela co-orientação.

Aos professores Celso, Piquini e Rogério, essenciais pelos conselhos e ensinamentos.

Aos grandes amigos de laboratório, Cibeli, Daniela, Jussane, Magela, Marcelo, Mário, Sabrina e Silvete, pela ajuda na solução dos muitos problemas e dificuldades que surgiram durante este período, pelas conversas e opiniões e os bons momentos que passamos. Agradeço aos colegas mais novos de iniciação científica Cláudia, Leandro e Vágner, que, com seus intermináveis questionamentos, me permitiam o saboroso exercício de pensar os problemas da física.

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

Aos meus pais Délcio e Ester e meus irmãos Letícia e Filipe, que, mesmo sem muita familiaridade com os detalhes do meu trabalho, sabiam da sua importância, e à Tita, pelo companheirismo e paciência ao enfrentar o meu amargo e corrosivo mau-humor nos momentos difíceis.

Finalmente, agradeço todo suporte dado pelo Programa de Pós-Graduação em Física da UFSM e pela CAPES.

Resumo

Nesta Dissertação estudamos a interação de monóxido de carbono com nanotubos de carbono (8,0) semicondutores através de uma abordagem teórica de primeiros princípios.

Utilizando métodos baseados na teoria do funcional da densidade, mostramos que a deformação radial produz alterações no espectro de bandas de nanotubos, com *gap* de energia que decresce monotonicamente à medida que o tubo é deformado, podendo, inclusive, haver o cruzamento das bandas de valência e condução. A deformação modifica a população eletrônica dos orbitais, provocando um aumento na densidade de carga nas regiões de maior curvatura da superfície, o que, por sua vez, incrementa a reatividade química nessas regiões. Mostramos que o processo de deformação é reversível e obedece às leis clássicas da elasticidade, onde energia total é uma função quadrática do parâmetro de deformação ϵ .

Estudamos as propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas de nanotubos de carbono dopados substitucionalmente com silício. Mostramos que o sistema é estável, com energia de formação de 2,96 eV e semicondutor com *gap* de energia de 0,57 eV, apresenta um nível desocupado 0,24 eV abaixo do fundo da banda de condução. A análise da densidade de carga eletrônica deste orbital aponta para a existência de um sítio de alta reatividade química sobre o dopante.

A interação dos nanotubos de carbono com monóxido de carbono foi simulada através da análise de uma série de configurações iniciais, nas quais a molécula ocupa diferentes sítios sobre a superfície do tubo. Em nanotubos de carbono regulares, a análise do espectro de bandas, da população orbital e das densidade de estado e carga indicam que não ocorre interação química entre molécula e tubo, enquanto em nanotubos deformados e/ou dopados uma ligação covalente é formada em pelo menos um sítio da superfície.

Em nanotubos deformados até $\epsilon = 0,3$ e em nanotubos regulares dopados com silício, a energia de ligação molécula-tubo é 0,51 eV. A adsorção de monóxido de carbono em nanotubos deformados modifica o espectro de bandas, de modo que o sistema originalmente metálico se torne semicondutor de *gap* 0,36 eV. Em nanotubos dopados, a interação com monóxido de carbono provoca a redução do *gap* de energia do espectro de bandas para 0,36 eV.

Finalmente, analisamos os efeitos de deformação radial e dopagem com silício em um mesmo tubo sobre a adsorção de monóxido de carbono. A energia de ligação é 0,53 eV, a maior entre os sistemas estudados, e a adsorção leva ao reaparecimento de um *gap* de energia de 0,08 eV. O processo de deformação radial seguido de dopagem substitucional têm energia de formação total de 5,83 eV e, dos sistemas estudados, é o menos favorável energeticamente.

Como resultado complementar, mostramos que nanotubos deformados com uma vacância apresentam novas propriedades físicas e químicas, e analisamos dependência destas características com a ordem do processo (deformação-formação de vacância ou formação de vacância-deformação).

Abstract

In this work we study the interaction of carbon monoxide with semiconducting (8,0) carbon nanotube through a first principles theoretical approach.

Using density functional theory based methods, we show that radial deformation produces alterations in the band structure of the nanotubes, with a monotonically decreasing energy gap as the tube is deformed. Such deformation modifies the electronic population of the orbitals, leading to an increasing in charge density in the most curved regions, augmenting the chemical reactivity in such regions. We show that the process is reversible and follows the classical laws of elasticity, where total energy is a quadratic function of the parameter ϵ .

We study the energetic, structural and electronic properties of carbon nanotubes substitutionally doped by silicon. We show that the system is stable, with formation energy 2,96 eV, and semiconducting with energy gap of 0,57 eV, presenting an unoccupied level 0,24 eV below the conducting band bottom. The charge density of that orbital points to a highly reactive site over the dopant.

The interaction of carbon nanotubes with carbon monoxide was simulated through the analysis of several initial configurations, where molecule occupies different sites over the surface of the tube. In regular non-deformed nanotubes, the analysis of the band structure, orbital population and state and charge densities indicates no interaction between molecule and tube, whereas in deformed and/or doped nanotube a covalent bond is formed for at least one surface site.

In $\epsilon = 0,3$ deformed nanotubes and silicon doped regular nanotubes the molecule-tube binding energy is 0,51 eV. The adsorption modifies the band structure in such a way the originally metallic system turns a semiconductor with energy gap of 0,36 eV. In doped nanotubes, the interaction induces a reduction in the energy gap to 0,36 eV.

Finally, we analyse the effects over carbon monoxide adsorption of simultaneous radial deformation and silicon doping. The binding energy is 0,53 eV, the largest among the studied systems. The adsorption leads to an energy gap of 0,08 eV. The process has total formation energy of 5,83 eV, by far the less energetically favorable.

As a complementary result, we show that deformed nanotubes with a single vacancy present new chemical and physical properties, and we analyse the dependence of such characteristics with the order where the process occurs, both deformation followed by vacancy creation and vacancy creation followed by radial deformation.

Sumário

1 Introdução:

O carbono	1
1.1 Motivações iniciais	1
1.2 Os orbitais	2
1.3 Formas alotrópicas	4
1.3.1 Diamante	4
1.3.2 Amorfo	4
1.3.3 Grafite	5
1.3.4 Fibras de carbono	6
1.3.5 C ₆₀ e nanotubos de carbono	7

2 Propriedades eletrônicas e estruturais dos nanotubos de carbono 8

2.1 Introdução	8
2.2 Produção	9
2.3 Estrutura	11
2.4 Propriedades eletrônicas	12
2.5 Propriedades mecânicas	14
2.6 Aplicações dos nanotubos de carbono	15

3 Metodologia (I):

Teoria do funcional da densidade	16
3.1 Formulação geral	17
3.2 Equações de Kohn-Sham	19

3.3	Aproximações para os termos de troca e correlação	22
4	Metodologia (II):	
	Solução das equações de Kohn-Sham	24
4.1	Introdução	24
4.2	Aproximação adiabática	25
4.3	Teoria do pseudopotencial	26
4.4	Funções de base	29
4.5	Espaço recíproco	31
5	Resultados	34
5.1	Introdução	34
5.2	Monóxido de carbono	35
5.3	Deformação radial em nanotubos de carbono	35
5.3.1	Propriedades estruturais e energéticas	37
5.3.2	Propriedades eletrônicas	38
5.4	Monóxido de carbono adsorvido em nanotubos de carbono deformados	40
5.4.1	Propriedades estruturais	43
5.4.2	Propriedades eletrônicas	44
5.5	Nanotubos de carbono dopados com silício	46
5.5.1	Propriedades estruturais e energéticas	47
5.5.2	Propriedades eletrônicas	48
5.6	Monóxido de carbono adsorvido em nanotubos de carbono dopados com silício	48
5.6.1	Propriedades estruturais e energéticas	48
5.6.2	Propriedades eletrônicas	50
5.7	Monóxido de carbono adsorvido em nanotubos de carbono deforma- dos radialmente dopados com silício	51
5.7.1	Propriedades estruturais e energéticas	53
5.7.2	Propriedades eletrônicas	53
5.8	Nanotubo de carbono deformados com vacância	56

6 Conclusões

61

Lista de Figuras

1.1	Rede cristalina do grafite [5].	5
1.2	Espectro de bandas do grafite [2].	6
2.1	Nanotubos de carbono de múltiplas camadas [7].	9
2.2	Métodos para produção de nanotubos de carbono. (a) Descarga de arco e (b) ablação a laser [5].	10
2.3	(a) Vetor e ângulo quirais em nanotubos de carbono e (b) alguns valores possíveis para C_h [10].	11
2.4	Estrutura de bandas de nanotubos (a) <i>armchair</i> (5,5), (b) <i>zig-zag</i> (9,0) e <i>zig-zag</i> (10,0) [5].	13
5.1	Orbitais moleculares de valência do monóxido de carbono.	36
5.2	Configurações finais para (a) $\epsilon = 0, 0$; (b) $\epsilon = 0, 1$; (c) $\epsilon = 0, 2$; (d) $\epsilon = 0, 3$ e (e) $\epsilon = 0, 4$	38
5.3	Variação da energia total com a deformação relativa ao tubo regular.	39
5.4	Espectro de bandas para (a) $\epsilon = 0$, (b) $\epsilon = 0, 1$, (c) $\epsilon = 0, 2$, (d) $\epsilon = 0, 3$ e (e) $\epsilon = 0, 4$. As linhas vermelhas correspondem e as azuis, correspondem, respectivamente, às bandas π^* e π	40
5.5	Densidades de carga eletrônica para <i>homo</i> (a) $\epsilon = 0$ e (b) $\epsilon = 0, 3$, e para o (<i>lumo</i>) (c) $\epsilon = 0$ e (d) $\epsilon = 0, 3$	41
5.6	Configurações de aproximação da molécula de CO.	42
5.7	Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação para CO adsorvido em SWCNT-d. A seta indica o eixo do tubo.	44

5.8	(a) Densidades totais de estados eletrônicos para SWCNT-d para $\epsilon = 0,3$ isolados (preto) e adsorvendo CO (vermelho). Estrutura de bandas para o sistema (c) isolado e (d) adsorvendo CO. Em (a), o nível de Fermi está no zero e em (b) e (c) está representado pela linha pontilhada.	45
5.9	Gráfico de contorno para a densidade de carga total para (a) $\epsilon = 0$ e (b) $\epsilon = 0,3$. A linha mais externa corresponde a uma densidade eletrônica de $0,05 e \cdot \text{Å}^{-3}$ e a mais interna, $1,00 e \cdot \text{Å}^{-3}$, com um incremento de $0,05 e \cdot \text{Å}^{-3}$	46
5.10	SWCNT (8,0) dopado substitucionalmente por um átomo de Si. Comprimentos de ligações Si-C em Å.	47
5.11	(a) Espectro de bandas para SWCNT-Si. A linha em vermelho representa o nível da impureza e a pontilhada, o nível de Fermi. (b) Densidade total de estados para o mesmo sistema. O nível de Fermi está deslocado para o zero.	49
5.12	Densidade de carga eletrônica do orbital da impureza localizado 0,24 eV abaixo do fundo da banda de condução.	49
5.13	Monóxido de carbono adsorvido em SWCNT-Si. Comprimentos em Å. 50	50
5.14	(a) Espectro de bandas e (b) densidades totais de estados para SWCNT-Si adsorvendo monóxido de carbono. Em (a), o nível de Fermi é representado pela linha pontilhada e, em (b), está deslocado para o zero.	51
5.15	Gráfico de contorno para a densidade total de carga em SWCNT-Si adsorvendo CO. A linha mais externa representa uma densidade de $0,03 e \cdot \text{Å}^{-3}$ e a mais interna, $1,00 e \cdot \text{Å}^{-3}$. A distância entre as linhas é de $0,03 e \cdot \text{Å}^{-3}$	52
5.16	Vistas (a) frontal, (b) região <i>curv</i> e (c) região <i>plan</i> de um SWCNT-d-Si adsorvendo monóxido de carbono. Distâncias em Å.	54

5.17	Espectro de bandas para (a) SWCNT-d-Si puro e (b) SWCNT-d-Si adsorvendo monóxido de carbono. Os respectivos níveis de Fermi são representados pelas linhas pontilhadas.	55
5.18	Estrutura de nanotubos (8,0) regulares com uma vacância (a) antes e (b) após relaxação estrutural e alguns comprimentos de ligação (em Å). Os outros comprimentos não indicados são 1,42 Å.	56
5.19	Caminhos para a formação de nanotubos de carbono deformados com uma vacância, tomando como ponto de partida um (a) SWCNT regular. Em (b), o nanotubo é deformado radialmente. Em (c), um átomo de carbono é removido da região <i>curv</i> e, em (d), um átomo é removido da região <i>plan</i> . Em (e), uma vacância é criada em um SWCNT regular. Em (f) o nanotubo é deformado de modo que a vacância fique localizada na região <i>plan</i> e, em (g), na região <i>curv</i> . . .	57
5.20	(a) Bandas de energia para SWCNT regular com uma vacância. A linha pontilhada representa o nível de Fermi e a linha azul, o estado localizado devido às ligações pendentes entre os carbonos. (b) Densidades totais de estados. A linha preta representa o tubo sem vacância e a linha vermelha, o tubo com uma vacância. O nível de Fermi está fixado no zero.	58
5.21	Espectro de bandas para SWCNT com uma vacância sob deformação radial. Em (a), a vacância está localizada na região <i>curv</i> e, em (b), em <i>plan</i> . Em ambos os casos, o nível de Fermi é indicado pela linha pontilhada.	59
5.22	Espectro de bandas para SWCNT-d para $\epsilon = 0,3$ com uma vacância formada na região (a) <i>curv</i> e (b) <i>plan</i> . A linha pontilhada representa os respectivos níveis de Fermi.	60

Capítulo 1

Introdução:

O carbono

1.1 Motivações iniciais

O carbono pertence à décima-quarta coluna da tabela periódica dos elementos, de número e massa atômicos 6 e 12,0107 [1], respectivamente. É a base dos processos orgânicos e elemento fundamental à formação e manutenção de toda forma de vida. Além disso, há várias décadas produtos industriais baseados na cadeia carbônica são a base estrutural da grande maioria dos processos tecnológicos indispensáveis ao sustento da sociedade moderna.

Do ponto de vista químico, o carbono apresenta grande versatilidade e um grande número de configurações e compostos podem ser formados, o que justifica o constante interesse em seu estudo.

Pode ser encontrado na natureza em diversas formas alotrópicas, como amorfo, diamante, grafite, fullerenos (C_n) ou nanotubos. Nanotubos de carbono têm sido particularmente atraentes devido a suas peculiares características físicas e químicas, com aplicações potenciais em diversos ramos da ciência dos materiais. Dentre suas qualidades, nanotubos de carbono podem interagir fortemente com uma grande variedade de substâncias, o que abre caminho para que se desenvolva dispositivos

capazes de armazenar substâncias ou que atuem como sensores químicos.

As propriedades físico-químicas dos nanotubos, como condutividade elétrica ou reatividade química, podem ser otimizadas para o propósito desejado através da funcionalização da superfície, que pode ser feita por meio de dopagem substitucional ou deformação mecânica.

Considerando a possibilidade de se desenvolver dispositivos em nanoescala que sirvam como catalisadores ou sensores, analisamos os efeitos da interação de monóxido de carbono com nanotubos de carbono semicondutores. Devido à baixa reatividade do monóxido de carbono com nanotubos de carbono, propomos estruturas funcionalizadas através de dopagem substitucional com átomos de silício ou deformações radiais, estudando as propriedades do sistema dos pontos de vista estrutural, energético e eletrônico.

Para uma melhor compreensão do problema, dedicamos as próximas Seções a um breve estudo das características atômicas do carbono e de suas formas alotrópicas. Em seguida, fazemos uma descrição das propriedades fundamentais dos nanotubos de carbono e os métodos usados para as simulações e, finalmente, apresentamos os resultados e conclusões deste estudo.

1.2 Os orbitais

No estado fundamental, a população dos orbitais do carbono é $1s^2, 2s^2, 2p^2$, com dois elétrons de *caroço* - não participantes das ligações químicas, por estarem fortemente ligados ao núcleo, - e quatro elétrons de *valência*.

Os elétrons do orbital $2s$ possuem momento angular nulo e simetria esférica, com funções de onda que decrescem monotonicamente com a distância, apresentando um nodo. Orbitais $2p$ têm três orientações espaciais distintas, usualmente denominadas p_x, p_y e p_z .

A diferença de energia entre os orbitais $2s$ e $2p_x, 2p_y$ e $2p_z$ é muito menor que as energias típicas de ligação, o que permite que as funções de onda destes estados se misturem, dando origem a estados moleculares híbridos, que, por sua vez, formarão

ligações covalentes. O orbital $2s$ do carbono pode promover um dos seus elétrons para o orbital $2p_z$ e se hibridizar com um, dois ou três orbitais $2p$, dando origem aos orbitais moleculares sp , sp^2 e sp^3 , respectivamente.

A hibridização de $2s$ com $2p_x$ e $2p_y$ resulta em três orbitais co-planares formando ângulos de 120° , denominados sp^2 e representados como uma combinação linear dos orbitais atômicos puros [2]

$$|sp_a^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \sqrt{1 - \frac{1}{3}}|2p_y\rangle, \quad (1.1)$$

$$|sp_b^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \sqrt{1 - \frac{1}{3}} \left\{ \frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle \right\}, \quad (1.2)$$

$$|sp_c^2\rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \sqrt{1 - \frac{1}{3}} \left\{ -\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle \right\}. \quad (1.3)$$

Na configuração sp^3 , que ocorre quando o orbital $2s$ se hibridiza com os orbitais $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, o resultando são quatro orbitais mistos de estrutura tetragonal formando ângulos de $109,5^\circ$. Seus orbitais são descritos por

$$|sp_a^3\rangle = \frac{1}{2} \{ |s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle \}, \quad (1.4)$$

$$|sp_b^3\rangle = \frac{1}{2} \{ |s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle \}, \quad (1.5)$$

$$|sp_c^3\rangle = \frac{1}{2} \{ |s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle \}, \quad (1.6)$$

$$|sp_d^3\rangle = \frac{1}{2} \{ |s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle \}. \quad (1.7)$$

Finalmente, o orbital $2s$ pode se hibridizar com um único orbital p , formando orbitais tipo $|sp\rangle$, resultando em

$$|sp\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2s\rangle \pm |2p_x\rangle). \quad (1.8)$$

Os orbitais moleculares podem ser descritos a partir da superposição de orbitais atômicos híbridos. Para o carbono, estes orbitais são σ (ou σ^* , denominados respectivamente *ligante* e *anti-ligante*) e π (π^*). Os orbitais σ são formados por combinações

de orbitais com simetria rotacional ao longo do eixo da ligação ($m = 0$), enquanto os outros orbitais formam orbitais π .

No caso de hibridização sp^2 , os átomos de carbono ligam-se entre si formando orbitais σ e σ^* pela superposição dos orbitais $|sp_a^2\rangle$, $|sp_b^2\rangle$ e $|sp_c^2\rangle$, enquanto os orbitais p_z não hibridizados formam π e π^* . Na configuração $|sp\rangle$ formam-se um orbital σ e três π (e um mesmo número de orbitais anti-ligantes), enquanto na configuração $|sp^3\rangle$ formam-se quatro orbitais σ e quatro σ^* .

1.3 Formas alotrópicas

1.3.1 Diamante

O diamante é uma fase metaestável do carbono, com átomos tetra-coordenados formando ângulos de $109,5^\circ$ entre si.

Nesta estrutura, os orbitais do carbono estão hibridizados em sp^3 , que, apesar de ser energeticamente menos favorável que a configuração sp^2 , pode ser atingida sob condições ambientais favoráveis de pressão e temperatura. Todas as ligações entre os carbono são σ , o que, juntamente com o fato desta configuração estar localizada em um mínimo local profundo, justifica a dureza do material e sua estabilidade.

O diamante é um isolante com *gap* de banda 5,47 eV, transparente e ótimo condutor térmico.

1.3.2 Amorfo

A fase amorfa é caracterizada pela ausência de ordem de longo alcance na estrutura cristalina, com átomos em várias coordenações. Por esta razão, os átomos não estão idealmente ligados quimicamente, introduzindo componentes de *stress* e distorções bastante significativos, fazendo desta uma estrutura energeticamente desfavorável em relação aos alótropos de carbono.

As propriedades do material serão determinadas pela concentração relativa de átomos com hibridizações sp , sp^2 e sp^3 , podendo ser mais próximas do diamante ou

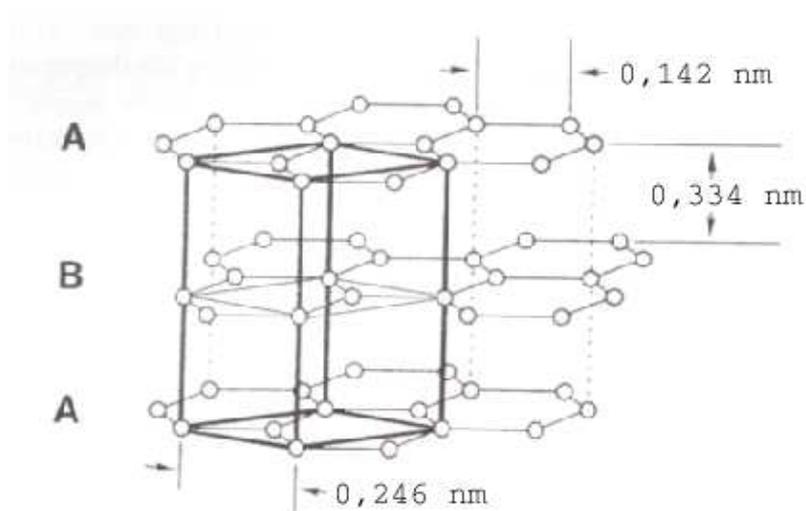


Figura 1.1: Rede cristalina do grafite [5].

do grafite.

Apesar das dificuldades de se estudar as propriedades de sistemas amorfos do ponto de vista teórico, estes materiais possuem grande interesse tecnológico e industrial, como em células de combustível e pigmentos, o que justifica os esforços cada vez maiores que têm sido feitos para conhecer sua estrutura e suas propriedades.

1.3.3 Grafite

O grafite apresenta um arranjo planar de átomos de carbono tri-coordenados, conforme Fig. 1.1. A distância entre primeiros vizinhos é 1,42 Å, enquanto a distância entre planos é 3,4 Å.

As ligações no plano são formadas pela superposição entre orbitais sp^2 , formando ligações fortes, e entre os planos, uma interação tipo van der Waals.

Uma primeira aproximação para o cálculo da estrutura de bandas do grafite é considerar apenas um plano isolado, denominado grafeno. Usando a aproximação de ligações fortes (*tight-binding*), a energia no espaço recíproco pode ser dada por [3]

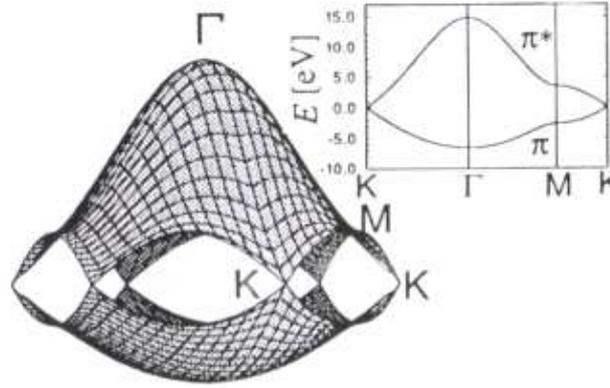


Figura 1.2: Espectro de bandas do grafite [2].

$$E_{2D}(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (1.9)$$

onde γ_0 é a integral de *overlap* e a é o parâmetro de rede do grafeno (2,46 Å).

As bandas π e π^* , representadas na zona de Brillouin, são mostradas na Fig. 1.2.

Os dois elétrons π ocupam completamente esta banda à temperatura zero, deixando a banda anti-ligante π^* vazia. Por esta aproximação, não ocorre cruzamento das bandas π e π^* . Contudo, modelos mais realistas [4], que consideram a interação entre os planos, mostram uma superposição de aproximadamente 40 meV. De fato, o grafite deve ser considerado um semimetal, com densidade de estados finita no nível de Fermi.

1.3.4 Fibras de carbono

Fibras de carbono são compostos amorfos com estrutura baseada no grafite. Podem ser sintetizados em uma ampla gama de morfologias e diâmetros que podem variar de 0,1 a 100 μm , porém a mais comum é a disposição dos planos em torno do eixo da fibra. As características das ligações σ entre carbonos nos planos, associadas aos defeitos e dobras destes, que impedem o deslizamento de uma camada sobre a outra, garantem resistência à tensão comparáveis ao aço e justifica o grande interesse

industrial.

As fibras de carbono podem ser obtidas da carbonização do poliacrilonitrilo (PAN) em uma atmosfera inerte seguida de combustão, ou do aquecimento de certos tipos de piche, que podem ser grafitizados mediante tratamento térmico [5]. Fibras fabricadas a partir do PAN contém um grande número de vazios, conferindo-lhes menor densidade, porém, extremamente alta resistência à tensão. As fibras derivadas de piche possuem, por sua vez, módulos de Young muito maiores, na faixa de 300-800 GPa, contra 250-300 GPa das fibras fabricadas do PAN [5].

1.3.5 C_{60} e nanotubos de carbono

Os C_{60} e os nanotubos são os isômeros de carbono descobertos mais recentemente e que têm despertado maior atenção na comunidade científica desde então. A descoberta dos fullerenos se deu em 1985 por H. W. Kroto *et al.* [6] durante estudos motivados pela descoberta de cadeias longas de carbono em poeira interestelar, trabalho que resultou no Prêmio Nobel de Química em 1996 para os pesquisadores.

Os nanotubos de carbono foram descobertos alguns anos mais tarde por Iijima [7], depois do trabalho de Krätschmer-Huffman, que apresentava um método para produção de fullerenos em laboratório.

A justificativa para o estudo dos C_{60} e nanotubos de carbono está no fato destas estruturas possuírem características profundamente distintas de outras fases do carbono ou de qualquer outro composto natural ou sintético. Os C_{60} têm se mostrado extremamente promissores como centros para aprisionamentos de moléculas menores ou baterias e células solares, entre outras possibilidades. Os nanotubos de carbono se mostram ainda mais versáteis e a gama de aplicações potenciais é ainda maior, desde nano-engrenagens até transistores e sensores.

Capítulo 2

Propriedades eletrônicas e estruturais dos nanotubos de carbono

2.1 Introdução

A descoberta dos nanotubos de carbono é atribuída a Iijima [7] quando este realizava experimentos de descarga de arco entre eletrodos de grafite em uma câmara preenchida com hélio. A análise do material obtido utilizando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, *high resolution transmission electron microscopy*) revelou estruturas tubulares concêntricas de diversos diâmetros e comprimentos, formadas por átomos de carbono dispostos em várias quiralidades, que mais tarde viriam a ser batizados nanotubos de carbono de camadas múltiplas (MWCNT, *multi-wall carbon nanotube*).

Aproximadamente um ano depois, Iijima *et al.* [8] e Bethune *et al.* [9] observaram independentemente nanotubos de camada única (SWCNT, *single-wall carbon nanotube*) utilizando uma técnica semelhante, usando cobalto incrustado no ânodo como catalizador.

Os nanotubos de carbono observados possuem comprimento da ordem de 1 mm

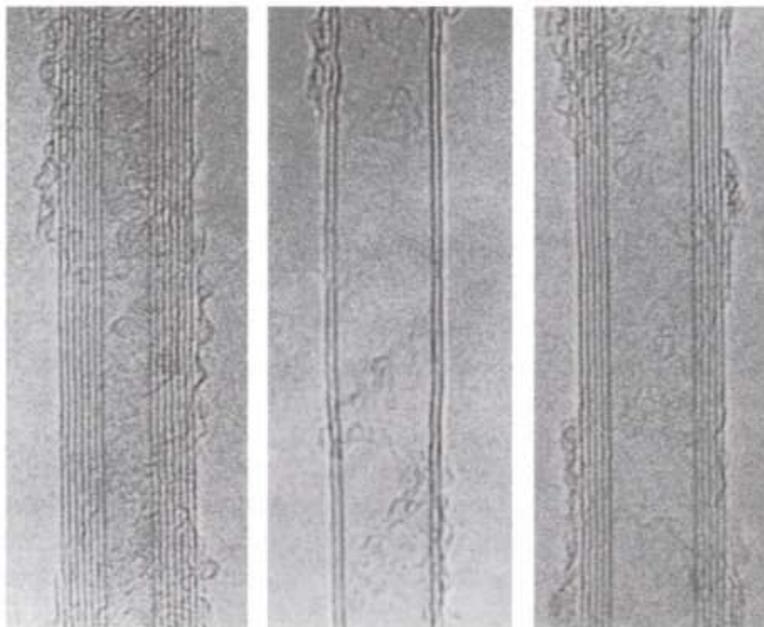


Figura 2.1: Nanotubos de carbono de múltiplas camadas [7].

e diâmetros na faixa de 0,3-10 nm, embora sejam mais comuns tubos menores de 2 nm [10].

Apesar do efeito da curvatura, que impõe o aumento da energia total devido às forças elásticas do material, devido à ausência de ligações químicas pendentes os nanotubos são muito estáveis, mesmo em diâmetros tão pequenos quanto 4 Å.

2.2 Produção

Dentre os vários métodos utilizados para a produção de nanotubos de carbono, destacam-se a descarga de arco, ablação a laser e deposição de vapor químico [2].

No método da descarga de arco, dois eletrodos de grafite instalados em uma câmara contendo gás inerte, usualmente hélio ou argônio, são submetidos a uma diferença de potencial na faixa 20-30 V, provocando um arco voltaico da ordem de 100 A [2]. O resultado é a formação de MWCNT de variados tamanhos, com 4 a

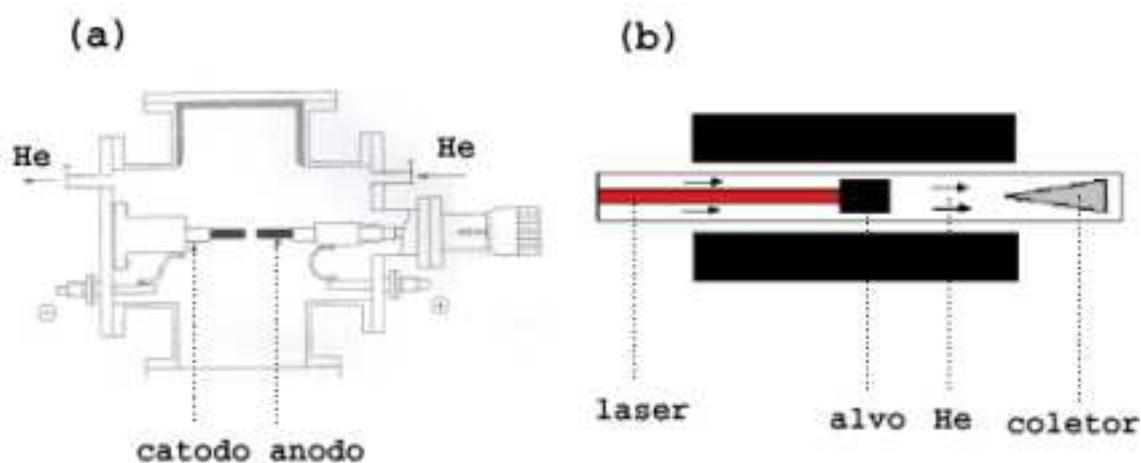


Figura 2.2: Métodos para produção de nanotubos de carbono. (a) Descarga de arco e (b) ablação a laser [5].

8 camadas, predominantemente. A formação de SWCNT pode ser obtida mediante o uso de catalizadores encrustados no ânodo, tais como Co, Fe, Ni e outros metais de transição.

O método da ablação a laser consiste em bombardear com laser um alvo de grafite em uma câmara preenchida com gás inerte aquecido a 1200°C. Como resultado, ocorre uma conversão de 70-90% do grafite em SWCNT, unidos para formar "corda" de nanotubos [2].

Finalmente, SWCNT e MWCNT podem ser produzidos via aquecimento de gases orgânicos (CH_4 , C_6H_6) em uma fornalha mantida a 1100°C na presença de partículas de Fe, Co ou Ni [2].

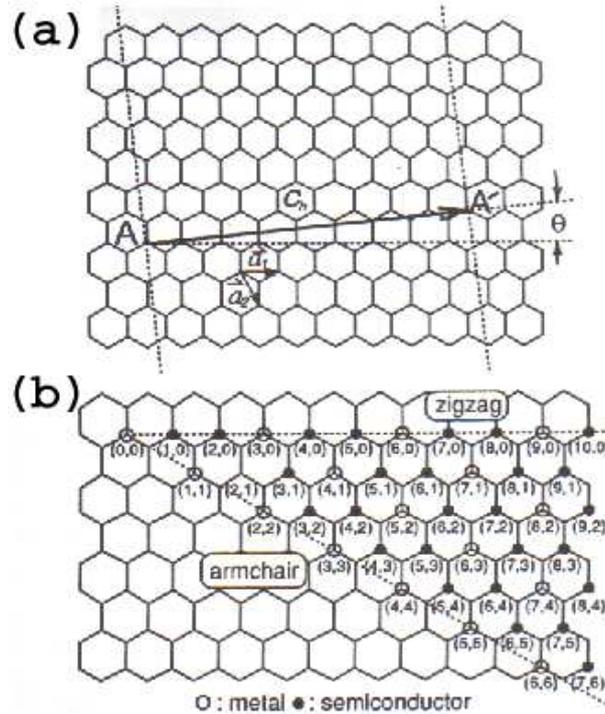


Figura 2.3: (a) Vetor e ângulo quirais em nanotubos de carbono e (b) alguns valores possíveis para C_h [10].

2.3 Estrutura

A descrição da estrutura dos nanotubos parte da caracterização do grafeno. Em primeira análise, os nanotubos podem ser definidos estruturalmente como uma folha de grafite enrolada sobre um eixo de translação formando um ou mais cilindros concêntricos [10].

A célula unitária destes tubos é definida pelos vetores *quiral* $\vec{C}_h = (n, m)$, escrito em termos dos vetores de rede do grafeno, e de *translação* (\vec{T}), que conectam dois pontos cristalograficamente equivalentes ao longo da circunferência e do eixo do tubo, respectivamente.

O ângulo quiral θ é definido como o menor ângulo entre os vetores quiral e os vetores de rede do grafeno. Se $\theta = 0$, ou, correspondentemente, $\vec{C}_h = (n, 0)$, o nanotubo é denominado *zig-zag*. Caso $\theta = 30^\circ$ ($\vec{C}_h = (n, n)$), o tubo é chamado

armchair e outras configurações recebem o nome *quiral*.

Dado o vetor quiral $\vec{C}_h = (n, m)$, a circunferência e o diâmetro do tubo são dados, respectivamente, por

$$L = |\vec{C}_h| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad \text{e} \quad (2.1)$$

$$d_t = \sqrt{3}a_{C-C} \left(\frac{m^2 + mn + n^2}{\pi} \right). \quad (2.2)$$

O módulo do vetor translacional, que determina o comprimento da célula unitária, é determinado segundo a expressão

$$T = |\vec{T}| = \frac{\sqrt{3}L}{d_R}, \quad (2.3)$$

onde L é dado pela equação 2.1 e $d_R = d$, se $n - m$ não for múltiplo de $3d$ (d é o máximo divisor comum de n e m), ou $d_R = 3d$, em caso contrário.

O número N de hexágonos por célula unitária é obtido em função dos valores n e m do vetor quiral e dos vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 do grafeno no espaço real. Se $|\vec{C}_h \times \vec{T}|$ e $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$ são, respectivamente, as áreas da célula unitária do nanotubo e do hexágono, então

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + mn)}{d_R} = \frac{2L^2}{a^2 d_R}, \quad (2.4)$$

e

$$n = 2N = \frac{4L^2}{a^2 d_R} \quad (2.5)$$

é o número de átomos da célula unitária.

2.4 Propriedades eletrônicas

As propriedades eletrônicas dos nanotubos podem ser obtidas a partir da análise de ligações fortes da primeira zona de Brillouin (ZB) do grafeno [2].

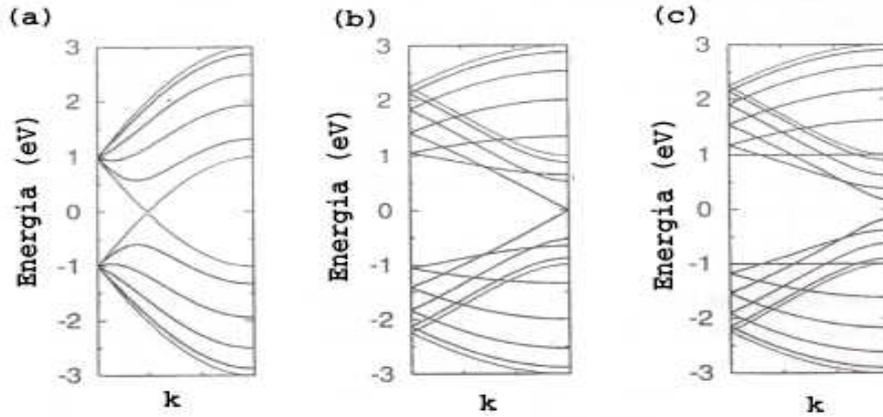


Figura 2.4: Estrutura de bandas de nanotubos (a) *armchair* (5,5), (b) *zig-zag* (9,0) e *zig-zag* (10,0) [5].

Uma vez que os nanotubos não são infinitos em todas as direções, condições de contorno na direção circunferencial do espaço real impõem a quantização dos vetores de onda \vec{k} na direção correspondente do espaço recíproco.

Se para cada hexágono da célula unitária do nanotubo há duas linhas correspondentes aos valores acessíveis de \vec{k} no espaço recíproco, é possível projetar sobre a ZB do grafeno $2N$ linhas do nanotubo. Se uma dessas linhas passar sobre um dos pontos K , então existe pelo menos um valor de \vec{k} para o qual as bandas π e π^* se cruzam, indicando que o nanotubo é *metálico*. Caso contrário, o nanotubo será *semicondutor*.

Por razões de simetria, o caráter metálico ou semicondutor dos tubos depende da diferença $n - m$, sendo metálicos os tubos onde este valor for múltiplo de 3. Portanto, todos os tubos *armchair* (n, n) e os *zig-zag* ($n, 0$) onde n é múltiplo de 3 são metálicos (ou semimetálicos, no caso dos *zig-zag*), enquanto os outros *zig-zag* são *semicondutores*, com *gap* de banda variando com d_t^{-1} . A metalicidade dos tubos quirais dependerá, evidentemente, da diferença $n - m$.

É importante notar que a análise de ligações fortes da estrutura de bandas dos

nanotubos deixa de se mostrar adequada quando a curvatura dos tubos se torna acentuada, característica dos nanotubos de raios pequenos. De fato, para tubos de raio menor de 1 nm, os efeitos da hibridização dos orbitais σ^* e π^* tornam-se relevantes, o que resulta na alteração das propriedades eletrônicas dos nanotubos [2, 10]. Um exemplo típico é o nanotubo (6,0), que em cálculos *tight binding* é considerado semimetal, enquanto resultados *ab initio* usando a teoria do funcional da densidade apontam-no como metal [2, 10].

2.5 Propriedades mecânicas

A natureza das ligações entre os átomos de carbono garante propriedades elásticas bastante particulares para os nanotubos: na direção axial, os nanotubos podem ser considerados uma das estruturas mais duras da natureza, enquanto apresentam grande flexibilidade quando submetidos a esforços radiais.

A medida da elasticidade dos nanotubos na direção axial pode ser dada pelo módulo de Young. Valores experimentais podem ser obtidos através de uma ponteira de AFM (*atomic force microscope*) [10], que dobra nanotubos com extremidades ancoradas a uma superfície. Com a medida da variação do comprimento e da força exercida pelos tubos sobre os contatos nos quais estão presos podem-se obter valores para os SWCNT na faixa de $Y=1,36-1,76$ TPa e $Y=1,0-1,3$ TPa [10] para os MWCNT, o que faz dos nanotubos de carbono materiais de resistência a esforços axiais comparáveis ao diamante.

Contudo, estes materiais se mostram notavelmente flexíveis quando submetidos a esforços na direção radial, podendo ser dobrados, torcidos ou achatados em alto grau sem que ocorram rupturas na estrutura [11, 12]. Para pequenas deformações, as alterações estruturais são bem descritas pela lei clássica de Hooke e seus efeitos são completamente reversíveis.

Em decorrência de tais alterações estruturais, modificações na estrutura eletrônica destes materiais são observadas. Em nanotubos metálicos, torções e dobras levam à abertura de um *gap* na banda de energia próximo ao nível de Fermi, enquanto se ob-

serva o efeito oposto quando nanotubos semicondutores são submetidos à deformação radial. Esta última característica dos SWCNT será discutida detalhadamente durante a exposição dos resultados do trabalho a que se refere esta Dissertação.

2.6 Aplicações dos nanotubos de carbono

Em decorrência de suas peculiares propriedades físicas e químicas, os nanotubos de carbono se apresentam como um importante conceito para o desenvolvimento da ciência e da nanotecnologia no século XXI.

Transistores de efeito de campo fabricados a partir de nanotubos semicondutores têm se mostrado externamente promissores, e espera-se que dispositivos com desempenho superior àqueles fabricados com silício possam ser desenvolvidos em breve [13, 14]. Além disso, as propriedades de transporte balístico dos nanotubos *armchair* abrem possibilidades para o uso destes tubos como nanocontatos ou para o estudo de propriedades de condução elétrica em dispositivos unidimensionais [13, 14].

Nanotubos de carbono podem ainda ser utilizados em uma ampla gama de aplicações industriais e científicas, como emissores de elétrons, ponteiros para STM e centros de aprisionamento de moléculas (para estoque de substâncias em células vivas, por exemplo), dentre tantas outras [13, 14].

Particularmente interessante é a possibilidade de utilizar nanotubos de carbono como sensores de gás [15-20]. De fato, dispositivos construídos com nanotubos de carbono têm suas propriedades eletrônicas modificadas, o que permite que se detecte uma ampla variedade de moléculas e espécies químicas, tais como NO_2 , NH_3 [15, 21, 22], O_2 [22-26], H_2O [27-29], e moléculas orgânicas [30-33], enquanto modificações na estrutura de nanotubos de carbono via dopagem substitucional permitem uma interação de uma variedade maior de moléculas [28, 30-34].

Capítulo 3

Metodologia (I):

Teoria do funcional da densidade

A partir das primeiras décadas do século XX, o surgimento da mecânica quântica permitiu que fossem desenvolvidos modelos capazes de prever e explicar satisfatoriamente as propriedades físicas e químicas da matéria dos pontos de vista atômico e nuclear.

Entretanto, dificuldades na aplicação prática dos conceitos desenvolvidos rapidamente apareceram, uma vez que a solução exata das equações envolvidas se tornou extremamente complicada ou impossível, até mesmo para sistemas relativamente simples, como átomos isolados. Para contornar estes problemas, aproximações se fizeram necessárias, com variável alcance e aplicabilidade.

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, *density functional theory*) é uma das abordagens desenvolvidas para a solução da equação de Schrödinger para sistemas com grande número de constituintes (da ordem de centenas de átomos) que tem na densidade eletrônica, em detrimento da função de onda, a variável fundamental. Por esta razão, tem como principal vantagem sobre outros métodos, tais como o Hartree-Fock, o fato de não estar limitado pela *parede exponencial* [35], ou seja, o número de parâmetros necessários para cálculos baseados na função de onda variam na potência do número de constituintes do sistema, e incluir a correlação eletrônica

nos cálculos de energia.

Apesar de ser menos acurado quando aplicados a moléculas e outros sistemas menores [35], a possibilidade de se realizar cálculos de primeiros princípios em sistemas com um grande número de elétrons fez da DFT um bem sucedido método quântico para a Física da Matéria Condensada.

3.1 Formulação geral

A idéia de adotar a densidade eletrônica como variável fundamental é anterior aos trabalhos de Hohenberg-Kohn e Kohn-Sham na década de 60 e é atribuída a Thomas e Fermi [36] na década de 1920. Dado um gás homogêneo de elétrons confinado em uma caixa de lado ℓ , a densidade de estados eletrônicos com energia entre ε e $\varepsilon + \delta\varepsilon$ é dada por

$$g(\varepsilon)\delta\varepsilon = \frac{\pi}{4} \left(\frac{8m\ell^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}}. \quad (3.1)$$

Assim, a energia da célula será

$$\begin{aligned} E &= 2 \int \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \ell^3 \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{\frac{3}{2}} \\ &= \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \ell^3 \varepsilon_F^{\frac{5}{2}}, \end{aligned} \quad (3.2)$$

e o número de partículas N ,

$$\begin{aligned} N &= 2 \int f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \ell^3 \varepsilon_F^{\frac{3}{2}}. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Eliminando ε_F ,

$$\begin{aligned} E &= \frac{3}{5} N \varepsilon_F \\ &= \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \ell^3 \left(\frac{N}{\ell^3} \right)^{\frac{5}{3}} \\ &= \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \ell^3 \rho^{\frac{5}{3}}. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Portando, a energia cinética do gás será dada por

$$\begin{aligned} T_{TF}[\rho] &= \sum_{\text{células}} \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \ell^3 \rho^{\frac{5}{3}} \\ &= \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Considerando agora as interações clássicas com núcleos e outros elétrons, temos

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (3.6)$$

onde $C_F = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}}$.

De acordo com o princípio variacional, e usando como vínculo a conservação do número de partículas, então

$$\delta \left\{ E_{TF}[\rho] - \mu_{TF} \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right\} = 0, \quad (3.7)$$

o que resulta em

$$\rho(\vec{r}) = \frac{3}{5C_F} [\mu_{TF} - \phi(\vec{r})]^{\frac{3}{2}}. \quad (3.8)$$

A equação 3.8 é chamada *equação de Thomas-Fermi*, onde $\phi = -\frac{Z}{r} - \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2$ é o potencial eletrostático sentido pelo elétron.

Esta pode ser usada para determinar alguns aspectos qualitativos da matéria, como a energia total, mas falha em aspectos que envolvem elétrons de valência, como ligações químicas, mesmo quando correções são usadas.

A Teoria do Funcional da Densidade tem como base os teoremas de Hohenberg-Kohn [37]:

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

Considerando a aproximação adiabática, de modo que o potencial $\nu(\vec{r})$ passa a ser considerado um potencial *externo* e que o estado fundamental não é degenerado, a prova do primeiro teorema se torna simples.

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

duas funções tentativas Ψ e Ψ' ,

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [\nu(\vec{r}) - \nu'(\vec{r})] d\vec{r} \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= E_0 + \int \rho(\vec{r}) [\nu'(\vec{r}) - \nu(\vec{r})] d\vec{r}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

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

Segundo o princípio variacional, $E_0 = \min_{\tilde{\Psi}} \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle$, onde $\tilde{\Psi}$ é uma função tentativa normalizada para um dado número N de elétrons. Se, para cada função deste tipo corresponde uma densidade $\tilde{\rho}(\vec{r})$, a minimização de E pode ser feita em duas etapas. Tomando um conjunto de funções $\tilde{\Psi}_{\tilde{\rho}}^{\alpha}$ (para uma densidade $\tilde{\rho}$ fixa),

$$\begin{aligned} E_v[\tilde{\rho}(\vec{r})] &\equiv \min_{\alpha} \langle \tilde{\Psi}_{\tilde{\rho}}^{\alpha} | H | \tilde{\Psi}_{\tilde{\rho}}^{\alpha} \rangle \\ &= \int \nu(\vec{r}) \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})], \end{aligned} \quad (3.11)$$

com $F[\rho(\vec{r})] \equiv T + U_{el-el}$.

Fazendo agora a minimização em relação a $\tilde{\rho}(\vec{r})$,

$$E_0 = \min_{\tilde{\rho}} \left\{ \int \nu(\vec{r}) \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \right\}. \quad (3.12)$$

Portanto, se $\tilde{\rho}(\vec{r})$ não for a densidade do estado fundamental, $E_0 < E_v$, conforme afirma o segundo teorema de Hohenberg-Kohn.

3.2 Equações de Kohn-Sham

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

$$E[\rho] = T[\rho] + U_{ext}[\rho] + U_{ee}, \quad (3.13)$$

onde $T[\rho]$, $U_{ext}[\rho]$, U_{ee} são, respectivamente, as energias cinética, potencial dos elétrons da interação com os caroços e potencial da interação entre os elétrons.

A equação 3.13 pode ser reescrita como

$$E[\rho] = \int \nu(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + G[\rho]. \quad (3.14)$$

O funcional $G[\rho]$ é definido como a soma das energias cinética e das interações eletrônicas. Na aproximação de Kohn-Sham, a energia cinética é separada em duas componentes, uma delas definida como a energia de um gás de elétrons livres T_s . Os termos $T - T_s$ e da energia devido às interações entre os elétrons definem o funcional de troca e correlação ($E_{xc}[\rho]$).

$$\begin{aligned} G[\rho] &= T[\rho] + U_{ee}[\rho] = T_s[\rho] + [(T[\rho] - T_s[\rho]) + U_{ee}[\rho]] \\ &= T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho]. \end{aligned} \quad (3.15)$$

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

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left(\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right) \right\} = 0. \quad (3.16)$$

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

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta\rho} \left\{ \int \nu(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + T_s[\rho] - \mu \left(\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right) \right\} = \\ \nu(\vec{r}) + \frac{\delta}{\delta\rho} T_s[\rho] - \mu = 0. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Logo, $\nu(\vec{r})$ e $\frac{\delta}{\delta\rho} T_s[\rho] = -\frac{1}{2}\nabla^2$ minimizam a energia, obtida da solução da equação de Schrödinger

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \nu(\vec{r}) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad (3.18)$$

onde $E[\rho] = \sum_i \epsilon_i$.

Para o caso de elétrons interagentes, $G[\rho]$ é dado por pela equação 3.15. Então,

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta\rho} \left\{ \int \nu(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] - \mu \left(\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right) \right\} = \\ \nu(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta}{\delta\rho} (T_s[\rho] + E_{xc}[\rho]) - \mu = 0 \end{aligned} \quad (3.19)$$

Neste ponto, o *potencial efetivo de Kohn-Sham* é definido como,

$$\nu_{ef}(\vec{r}) = \nu(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \nu_{xc}(\vec{r}), \quad (3.20)$$

o que leva a uma forma para μ na equação 3.19 idêntica à equação 3.17, onde $\nu_{xc} \equiv \frac{\delta}{\delta\rho} E_{xc}[\rho]$. Assim sendo, para um dado ν_{ef} , a densidade eletrônica é obtida pela solução da equação tipo Schrödinger, que, em conjunto com o potencial efetivo, são demoninadas *equações de Kohn-Sham*.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \nu_{ef}(\vec{r}) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \text{ com} \quad (3.21)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_{\sigma} |\phi_i(\vec{r}, \sigma)|^2. \quad (3.22)$$

A energia total do estado fundamental é obtida de

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

Conforme equação 3.20, $\nu(\vec{r}) = \nu_{ef}(\vec{r}) - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \nu_{xc}(\vec{r})$. Assim,

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + \int \nu_{ef}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} - \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \\ &\quad - \int \nu_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho]. \end{aligned} \quad (3.24)$$

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

$$E[\rho] = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int \nu_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho]. \quad (3.25)$$

Ao contrário de outras aproximações, as funções ϕ_i e seus auto-valores ϵ_i não são observáveis físicos. As funções de onda obtidas da solução das equações de Kohn-Sham estão relacionadas com a variável física $\rho(\vec{r})$ através da equação 3.22, enquanto a energia ϵ_j do mais alto estado ocupado em relação ao vácuo corresponde à energia de ionização [35].

3.3 Aproximações para os termos de troca e correlação

Uma vez determinadas as equações do formalismo de Hohenberg-Kohn e Kohn-Sham, a aplicabilidade da DFT depende diretamente da determinação de uma boa aproximação (que implica em simplicidade e precisão tão grandes quanto possíveis) para os termos de troca e correlação. Em comparação aos outros termos da estrutura da DFT, estes são os de interpretação física mais difícil e, a rigor, são indeterminados.

Escrito na forma funcional,

$$E_{xc}[\rho] = \int e_{xc}(\vec{r}; [\rho(\vec{r})]) \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (3.26)$$

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

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

$$e_{xc}^{LDA}(\rho) = e_x(\rho) + e_c(\rho), \text{ onde} \quad (3.27)$$

$$e_x(\rho) \equiv -\frac{0,458}{r_s} \quad (3.28)$$

$$e_c(\rho) \equiv -\frac{0,44}{r_s + 7,8}. \quad (3.29)$$

e_x é a energia de troca de Hartree-Fock por partícula, onde $r_s \equiv \left[\left(\frac{4\pi}{3}\right)\rho\right]^{-\frac{1}{3}}$ é o raio da esfera cujo volume é igual ao volume por elétron de condução. e_c refere-se à parte de correlação, estimada por Ceperley-Alder [38].

Reconhecidamente, a LDA tende a superestimar energias de ligação e dissociação em moléculas e sólidos e energias de ionização em átomos [40]. Entretanto, a precisão na estimação de geometrias e distâncias de ligação pode chegar a 1% do valor experimental.

Aproximações semi-locais para E_{xc} têm sido desenvolvidas, sendo a aproximação do gradiente generalizado (GGA - *generalized gradient approximation*) uma das mais

usadas. Na GGA, a energia e_{xc} é escrita não apenas em termos da densidade eletrônica, mas incluindo também o gradiente da densidade. Assim,

$$E_{xc}^{GGA} = \int e_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})). \quad (3.30)$$

A aproximação depende fortemente da escolha da função $e_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$, de modo que diferentes parametrizações levam a funcionais bastante diferentes (ao contrário do que ocorre com a LDA, onde só existe *um único e_{xc} correto*). Dentre as parametrizações para GGA disponíveis, a mais popular é a desenvolvida por Perdew, Burke e Ernzerhof [39], que foi utilizada em todos os cálculos desta Dissertação.

Em comparação à LDA, a GGA descreve melhor energias de atomização de moléculas e constantes de rede de metais alcalinos e de transição. Assim como na LDA, a GGA tende a subestimar o tamanho do *gap* de banda em semicondutores e isolantes [40].

Ambas aproximações para os termos de troca e correlação descritos nesta Seção possuem características bastante particulares, fazendo da sua escolha uma questão de conveniência de acordo com o sistema físico em consideração.

Capítulo 4

Metodologia (II): Solução das equações de Kohn-Sham

4.1 Introdução

Em cálculos de primeiros princípios, as propriedades físicas e químicas do sistema estudado serão dados pelas soluções das equações obtidas da Mecânica Quântica.

No caso específico deste trabalho, o desafio é encontrar as soluções para as equações de Kohn-Sham, dentro do formalismo da DFT, para um conjunto de condições iniciais. Mesmo que a DFT seja, por si própria, um desenvolvimento da Equação de Schrödinger, sua solução não é simples ou pode ser obtida algebricamente, e, mais uma vez, uma série de aproximações se fazem necessárias.

Neste Capítulo é apresentada a metodologia utilizada no programa SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [41-43], utilizado para a realização dos cálculos de estrutura eletrônica dos sistemas investigados nesta Dissertação.

4.2 Aproximação adiabática

Na aproximação adiabática, ou de Born-Oppenheimer, assume-se que os elétrons em um sólido estão divididos em *elétrons de caroço* e *elétrons de valência*, onde os primeiros são caracterizados pelo forte caráter localizado, enquanto os outros elétrons estão mais fracamente presos ao núcleo, participando ativamente das ligações químicas. Deste modo, é possível definir um *caroço iônico* como o conjunto dos núcleos atômicos e os elétrons de caroço, tal que possa ser tratado separadamente dos elétrons de valência.

Sejam a função de onda total $\Psi(\vec{R}, \vec{r})$ e o hamiltoniano \mathcal{H} , dado por

$$\mathcal{H} = - \sum_l \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_l^2} - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_i^2} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + V(\vec{R}_l, \vec{r}_i) + G(\vec{R}_l) \quad (4.1)$$

dependente das posições \vec{R}_l e \vec{r}_i , respectivamente as posições dos l -ésimo caroço e do i -ésimo elétron, do potencial atrativo íon-elétron $V(\vec{R}, \vec{r})$, do potencial repulsivo íon-íon $G(\vec{R})$ e das massas m e M dos elétrons de valência e dos caroços iônicos.

Escrevendo Ψ como o produto de funções eletrônicas e iônicas, de modo que $\Psi = \psi(\vec{R}, \vec{r})\Phi(\vec{R})$, e admitindo, por hipótese, que $\psi(\vec{R}_l, \vec{r}_i)$ satisfaça a equação de Schrödinger para uma rede estática (T=0K), com o m -ésimo íon congelado na posição \vec{R}_m , então

$$\left\{ - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_i^2} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + V(R, r) \right\} \psi(\vec{R}, \vec{r}) = \epsilon_e(\vec{R})\psi(\vec{R}, \vec{r}). \quad (4.2)$$

Assim, usando Ψ e o hamiltoniano 4.1,

$$\mathcal{H}\Psi = - \sum_l \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_l^2} \Psi - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_i^2} \Psi + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \Psi + V(\vec{R}, \vec{r})\Psi + G(\vec{R})\Psi$$

$$= \psi(\vec{R}, \vec{r}) \left\{ - \sum_l \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_l^2} + \epsilon_e + G(\vec{R}) \right\} \Phi - \sum_l \frac{\hbar}{2M} \left\{ 2 \frac{\partial \Phi}{\partial R_l} \frac{\partial \psi}{\partial R_l} + \Phi \frac{\partial^2 \psi}{\partial R_l^2} \right\} \quad (4.3)$$

Pode-se mostrar que os dois últimos termos da equação 4.3 não contribuem significativamente para o valor esperado da energia, pois

$$\int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial R_l} d\vec{r} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial R_l} \int \psi^* \psi d\vec{r} = 0 \quad (4.4)$$

e, uma vez que $\psi(\vec{R}_l, \vec{r}_i) = \psi(\vec{r}_i - \vec{R}_l)$, já que os elétrons de caroço estão fortemente ligados aos núcleos, então

$$- \int \psi^* \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vec{R}_l^2} d\vec{r} = - \int \psi^* \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vec{r}_i^2} d\vec{r} = - \frac{m}{M} \int \psi^* \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vec{R}_l^2} d\vec{r}. \quad (4.5)$$

Como $\frac{m}{M}$ é da ordem de 10^{-4} , este termo é muito pequeno e, portanto, a equação 4.3 pode ser escrita como

$$\left\{ - \sum_l \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_l^2} + \epsilon_e(\vec{R}) + G(\vec{R}) \right\} \Phi(\vec{R}) = \epsilon \Phi(\vec{R}). \quad (4.6)$$

Como resultado, a função de onda eletrônica pode ser calculada separadamente da função de onda iônica, onde o potencial atrativo íon-elétron é dado pela interação dos caroços iônicos fixos com os elétrons de valência do sólido.

4.3 Teoria do pseudopotencial

Conforme descrito na Seção anterior, os elétrons de caroço têm caráter localizado, enquanto os elétrons de valência participam das ligações químicas. Neste cenário, as bandas dos elétrons do caroço são estreitas, com valores de energia muito próximos aos correspondentes ao átomo livre. Conseqüentemente, os estados de caroço $|\phi^c\rangle$ e os de valência e condução $|\psi\rangle$ devem satisfazer à condição de ortogonalidade $\langle \phi^c | \psi \rangle = 0$.

Escrevendo $|\psi\rangle$ na forma

$$|\psi_n\rangle = |\chi_n\rangle - \sum_j \langle \phi_j^c | \chi_n \rangle |\phi_j^c\rangle, \quad (4.7)$$

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

$$\begin{aligned}
\langle \phi_{j'}^c | \psi_n \rangle &= \langle \phi_{j'}^c | \chi_n \rangle - \sum_j \langle \phi_j^c | \chi_n \rangle \langle \phi_{j'}^c | \phi_j^c \rangle \\
&= \langle \phi_{j'}^c | \chi_n \rangle - \sum_j \langle \phi_j^c | \chi_n \rangle \delta_{jj'} \\
&= 0.
\end{aligned} \tag{4.8}$$

Usando $|\psi\rangle$ na forma dada pela equação 4.7, onde $H|\psi_n\rangle = \epsilon_n|\psi_n\rangle$, a equação de Schrödinger fica

$$H|\chi_n\rangle - \sum_j \langle \phi_j^c | \chi_n \rangle H|\phi_j^c\rangle = \epsilon_n|\chi_n\rangle - \sum_j \langle \phi_j^c | \chi_n \rangle \epsilon_n|\phi_j^c\rangle. \tag{4.9}$$

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

$$H|\chi_n\rangle + \sum_j (\epsilon_n - \epsilon_j^c) \langle \phi_j^c | \chi_n \rangle |\phi_j^c\rangle = \epsilon_n|\chi_n\rangle. \tag{4.10}$$

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

$$V_{ps} \equiv V(\vec{r}) + \sum_j (\epsilon_n - \epsilon_j^c) |\phi_j^c\rangle \langle \phi_j^c|, \tag{4.11}$$

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

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

A determinação do pseudopotencial pode ser feita a partir da escolha de certos critérios que resultem em uma pseudofunção de onda com as características desejadas. Nos pseudopotenciais de *norma conservada* [44], esses critérios são:

1. Os autovalores do hamiltoniano real e do pseudo-hamiltoniano devem ser os mesmos;
2. As funções de onda real e as pseudofunções de onda devem coincidir na região além de um certo raio de corte r_c ;

3. A carga em $r > r_c$ deve ser a mesma para ambas funções;
4. As derivadas logarítmicas das funções de onda real e das pseudofunções, assim como a primeira derivada na energia devem coincidir para $r > r_c$.

Uma vez construídas as pseudofunções de onda que satisfazem esses critérios, o pseudopotencial (blindado) é obtido pela inversão da equação radial de Schrödinger:

$$V_{bl,l}^{ps}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} (rR_l^{ps}(r)), \quad (4.12)$$

onde $R_l^{ps}(\vec{r})$ é a parte radial das pseudofunções de onda.

De acordo com a equação 4.12, as pseudofunções devem ser contínuas e sem nós, de modo que os pseudopotenciais não contenham singularidades. Além disso, a primeira e a segunda derivadas devem ser contínuas, garantindo um pseudopotencial contínuo, e devem se comportar como r^l na região próxima à origem, de modo a evitar um pseudopotencial de caroço duro.

O pseudopotencial da equação 4.12 apresenta uma forte dependência com o ambiente químico em que o átomo se encontra. Um pseudopotencial iônico independente pode ser gerado, subtraindo-se do primeiro os potenciais de Hartree e de troca e correlação [45]. Assim,

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{bl,l}^{ps}(r) - V_H^{ps}(r) - V_{xc}^{ps}(r). \quad (4.13)$$

Um pseudopotencial independente do momento angular l pode ser obtido mediante a separação do pseudopotencial descrito pela equação 4.12 em uma parte local e outra semilocal. Assim,

$$\hat{V}_{ion}^{ps}(r) = V_{ion,local}^{ps}(r) + \sum_l V_{semilocal,l}(r) \hat{P}_l, \quad (4.14)$$

onde $V_{semilocal,l} = V_{ion,l}^{ps}(\vec{r}) - V_{ion,local}^{ps}(r)$ e \hat{P}_l é o operador de projeção da componente de momento angular $|l\rangle\langle l|$ da pseudofunção de onda. O potencial semilocal, por sua vez, pode ser reescrito para uma forma não-local, conforme sugerido por Kleinman e Bylander [46],

$$V_{\text{n\~{a}o-local}, l}^{KB}(r) = \frac{|V_{\text{semilocal}, l} \chi_l^0 \langle \chi_l^0 | V_{\text{semilocal}, l} | \chi_l^0 \rangle|}{\langle \chi_l^0 | V_{\text{semilocal}, l} | \chi_l^0 \rangle}, \quad (4.15)$$

onde $|\chi_l^0\rangle$ é a pseudofunção de onda calculada para o átomo.

Pseudopotenciais suaves podem ser obtidos dentro do esquema de Troullier-Martins [45]. Segundo este procedimento, adotado em todos os cálculos realizados nesta Dissertação, as pseudofunções de onda radiais são definidas por Kerker [47],

$$R_l^{ps}(r) = \begin{cases} R_l^{ae}(r) & \text{para } r \geq r_{cl}, \\ r^l e^{p(r)} & \text{para } r \leq r_{cl}. \end{cases}, \quad (4.16)$$

onde r_{cl} é o raio de corte da pseudofunção de onda e $R_l^{ae}(r)$ é a pseudofunção de onda do átomo isolado, obtidas em um ciclo de auto-consistência, e $p(r)$ é um polinômio de ordem n . No esquema de Troullier-Martins, $n = 8$ e os coeficientes c_i são obtidos através da aplicação das condições de conservação da norma, incluindo a continuidade das pseudofunções e suas quatro primeiras derivadas, com $V_{bl,l}^{lps}(r = 0) = V_{bl,l}^{ps}(r = 0) = 0$. Esta última condição impõe $c_1 \equiv 0$. Portanto,

$$p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^n c_i r^i. \quad (4.17)$$

Como conseqüência, o pseudopotencial da equação 4.12 será dado por

$$V_{bl,l}^{ps}(r) = \begin{cases} V_l^{ae}(r) & \text{para } r \geq r_{cl}, \\ \epsilon_l + \frac{2l+2}{r} p'(r) + p''(r) + p'(r)^2 & \text{para } r \leq r_{cl}. \end{cases}. \quad (4.18)$$

O conjunto das equações 4.13–4.17 permite gerar pseudopotenciais de norma conservada suaves, garantindo um aumento na eficiência dos cálculos, melhorando a convergência e a precisão e reduzindo o tempo computacional das simulações.

4.4 Funções de base

Uma vez descrito o hamiltoniano do sistema, a próxima necessidade é obter uma maneira adequada de descrever as funções de onda, da qual dependerá a eficiência dos cálculos. Dentre os vários métodos baseados na DFT, os que apresentam o

melhor desempenho do ponto de vista computacional são aqueles que usam funções localizadas para descrever os orbitais eletrônicos, dentre os quais se destacam os métodos de ordem-N, onde o esforço computacional varia com o número de átomos do sistema, em detrimento de outros métodos ordem-N² ou -N³ [42]. Do ponto de vista prático, a eficiência dependerá do número de funções de base por átomo e do tamanho da região na qual as funções se estendem [42].

Orbitais atômicos numéricos (*NAO - numerical atomic orbitals*) são uma boa escolha. O ponto de partida é resolver o pseudo-hamiltoniano de Kohn-Sham em átomos isolados para obter as pseudofunções de onda atômicas e, em seguida, impor condições que garantam a localidade destas funções, como confinamento por um potencial divergente ou funções de corte. Este procedimento faz com que os orbitais atômicos sejam zero além de um certo raio de corte (*orbitais estritamente localizados*), ou decaíam rapidamente para este valor. No primeiro caso, um poço quadrado infinito é usado como potencial de confinamento [48], enquanto uma forma mais suave, dada por

$$\nu(r) = \nu_0 \left(\frac{\exp\left(-\frac{r_c - r_i}{r - r_i}\right)}{r_c - r} \right), \quad (4.19)$$

é usada no segundo caso [42]. Conforme a equação 4.19, o potencial é aproximadamente contínuo até um certo raio interno r_i , divergindo em r_c . O uso deste potencial evita descontinuidades nas derivadas das pseudofunções de onda em r_c e assegura que interações abaixo de uma certa tolerância são negligenciadas, garantindo o caráter local das funções de base.

A primeira dificuldade que aparece neste tipo de abordagem é a definição dos raios de corte que resultem em uma desejada tolerância. Para isso usa-se um único parâmetro, o *energy shift* (ΔE_s), definido como o incremento de energia experimentado por cada orbital quando confinado [43], definindo todos os raios de corte ao mesmo tempo e de uma forma balanceada.

O tamanho da base é dada pelo esquema de múltiplas ζ . Cada função de base pode ser escrita como o produto de uma função radial e outra angular (dependente do número quântico l). Quando há uma única função radial para cada l , a base

resultante é denominada *única- ζ* (*SZ, single-zeta ou base mínima*). Uma segunda função radial pode ser adicionada para formar uma base *dupla- ζ* (*DZ, double-zeta*). Esta é obtida tomando como ponto de partida uma função tipo $r^l(a - br^2)$ na região $r < R_{DZ}$ e a cauda da NAO original na região $r > R_{DZ}$. A segunda ζ é formada pela função resultante da diferença entre esta e a NAO original [42, 43].

Funções com momento angular $l+1$ ou superior podem ser adicionadas às funções de base, para garantir flexibilidade aos orbitais dos elétrons de valência quando estes formam ligações químicas (muitas vezes de caráter direcional extremamente forte). Em vez de utilizar os orbitais atômicos vazios, que podem ser muito estendidos no espaço, utilizam-se os NAO do pseudo-átomo polarizados por um campo elétrico fraco [42, 43].

As funções de onda eletrônica dos sistemas estudados cujos resultados fazem parte desta Dissertação são descritos por combinações lineares de NAO com as características apresentadas nesta Seção. A base usada é uma duplo-zeta com uma função de polarização (DZP), de raio definido por $\Delta E_s = 50$ meV e confinada por um potencial dado por 4.19.

4.5 Espaço recíproco

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

Depois de Chadi-Cohen [49] e Monkhorst-Pack [50], é possível determinar estas grandezas mediante o cálculo de somas sobre apenas alguns pontos especiais da zona de Brillouin com erro mínimo.

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

$$\bar{f} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} d\vec{k} f(\vec{k}), \quad (4.20)$$

onde $f(\vec{\kappa})$ é uma função periódica do vetor de onda $\vec{\kappa}$ e Ω é o volume da célula unitária.

Uma vez que $f(\vec{\kappa})$ é periódica, pode ser expandida em suas componentes de Fourier sobre os vetores \vec{R}_α da rede direta. Assim,

$$f(\vec{\kappa}) = \sum_{\alpha} f(\vec{R}_\alpha) e^{i\vec{\kappa}\vec{R}_\alpha}. \quad (4.21)$$

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

$$f(\vec{\kappa}) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n \sum_{R \in C_n} e^{i\vec{\kappa}\vec{R}_\alpha} = \sum_{n=0}^{\infty} \tilde{f}_n A_n(\vec{\kappa}), \quad (4.22)$$

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

Aplicando a equação 4.22 em 4.20,

$$\begin{aligned} \bar{f} &= \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} d\vec{\kappa} \sum_{n=0}^{\infty} \tilde{f}_n A_n(\vec{\kappa}) \\ &= \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} d\vec{\kappa} \left(f_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{f}_n A_n(\vec{\kappa}) \right) \\ &= f_0 + \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{f}_n \int_{ZB} d\vec{\kappa} A_n(\vec{\kappa}) \\ &= f_0, \end{aligned} \quad (4.23)$$

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

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

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

$$\sum_{i=1}^{N_\kappa} \omega_i f(\vec{\kappa}_i) = f_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{f}_n \sum_{i=1}^{N_\kappa} \omega_i A_n(\vec{\kappa}_i), \quad (4.24)$$

resultado que leva a

$$f_0 = \sum_{i=1}^{N_\kappa} \omega_i f(\vec{\kappa}_i) \quad (4.25)$$

O procedimento para determinação dos pontos especiais da ZB é o de Monkhorst-Pack [50]. Seja a seqüência de q números, definidos por

$$u_\lambda = \frac{2\lambda - q - 1}{2q}, \text{ com } \lambda = 1, 2, \dots, q. \quad (4.26)$$

Estes números definem um conjunto de q^3 pontos κ , dados por

$$\vec{\kappa}_{prs} = u_p \hat{b}_1 + u_r \hat{b}_2 + u_s \hat{b}_3, \quad (4.27)$$

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

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

Nestes cálculos adotamos $q = 8$ na direção \hat{b}_3 da ZB-I e $q = 1$ em \hat{b}_1 e \hat{b}_2 (esquema (1,1,8)), resultando em 5 pontos especiais.

Capítulo 5

Resultados

Neste Capítulo apresentamos os resultados obtidos com cálculos de primeiros princípios para os sistemas formados por nanotubos de carbono (8,0) de parede única interagindo com moléculas de monóxido de carbono. Na primeira Seção fazemos uma introdução à adsorção de átomos e moléculas em SWCNT e, logo depois, as principais características físicas e químicas da molécula de monóxido de carbono isolada. Em seguida, discutimos as propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos submetidos à deformação radial (SWCNT-d) e as características da interação destes com o monóxido de carbono.

Na Seção seguinte fazemos um estudo de nanotubos de carbono dopados com silício (SWCNT-Si) e sua interação com monóxido de carbono.

Na última Seção apresentamos os resultados obtidos para nanotubos de carbono com vacância estrutural deformados radialmente.

5.1 Introdução

Os átomos de carbono em um nanotubo apresentam uma configuração bastante peculiar em relação a outros alótropos, pois a hibridização de seus orbitais apresenta um caráter intermediário entre o sp^2 , como no grafite, e o sp^3 puro, como no diamante.

Esta configuração eletrônica faz com que a superfície dos nanotubos de carbono

seja extremamente reativa, permitindo que ocorra adsorção química ou física de uma grande variedade de átomos ou moléculas [15-33, 52-55].

Entretanto, a adsorção de algumas moléculas, como o monóxido de carbono, representa um desafio. Para contornar estas dificuldades, propostas para a funcionalização de nanotubos têm surgido, especialmente via deformação radial [56] e dopagem substitucional [28, 33, 34]. As Seções seguintes mostram os resultados obtidos para a adsorção de monóxido de carbono em nanotubos usando ambas estratégias, deformação radial ou dopagem substitucional por silício.

5.2 Monóxido de carbono

O monóxido de carbono (CO) é uma molécula diatômica sem cheiro e sem sabor, produzida pela queima de combustíveis fósseis e em processos orgânicos. Devido à grande capacidade de reagir com o oxigênio da corrente sanguínea, é extremamente tóxico ao organismo.

Possui 10 elétrons de valência (4 do carbono e 6 do oxigênio), que preenchem os orbitais moleculares $ss\sigma$, $ss\sigma^*$, $pp\sigma$ e $pp\pi$. Como resultado, seu $spin$ total é nulo e a configuração mais favorável energeticamente é o singleto. Na formação das ligações, há transferência de carga do oxigênio para o carbono, o que confere às ligações moleculares covalentes um certo caráter iônico, resultando na polarização da molécula.

Algumas propriedades físicas calculados através de métodos de primeiros princípios com os mesmos parâmetros descritos ao longo desta Dissertação são comparadas aos valores experimentais disponíveis na Tabela 5.1.

5.3 Deformação radial em nanotubos de carbono

Para o estudo de deformação radial em nanotubos de carbono, escolhemos para simulação uma supercélula formada por um paralelepípedo de dimensões $20 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA} \times 8,52 \text{ \AA}$ nas direções x , y e z , respectivamente, contendo 64 átomos de carbono (duas

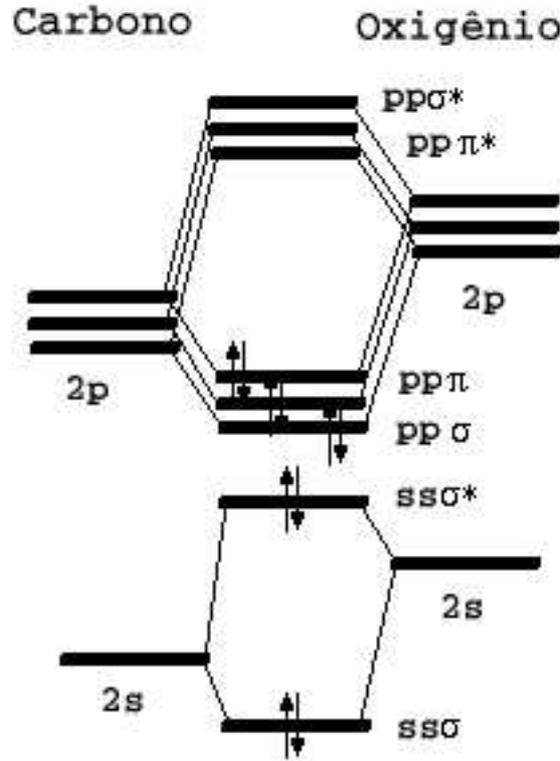


Figura 5.1: Orbitais moleculares de valência do monóxido de carbono.

células unitárias). São consideradas as condições periódicas de contorno do sistema, de modo que, a partir desta supercélula, é simulado um nanotubo de comprimento infinito sem interações com outros tubos.

Para a simulação de deformação radial em nanotubos duas linhas de átomos diametralmente opostas são mantidas fixas (vínculo de posição), de modo a simular a pressão exercida por um agente externo, enquanto os outros átomos são livres para relaxação estrutural.

A geometria final das estruturas varia de acordo com o grau de deformação dos nanotubos. O parâmetro que determina a variação do raio do tubo é definido pelo número ϵ , dado por

$$\epsilon = \frac{d_0 - d}{d_0}, \quad (5.1)$$

onde d_0 é o diâmetro do tubo não submetido à deformação (tubo regular) e d é a

Tabela 5.1: Valores calculados e experimentais para o monóxido de carbono.

	<i>Ab initio</i>	Experimental [1]
Comprimento de ligação (Å)	1,158	1,178
Energia de dissociação (eV)	14,439	11,157
Momento de dipolo elétrico (D)	0,241	0,224

menor distância entre as linhas de átomos que são mantidas fixas.

Analisamos 5 casos: tubo regular ($\epsilon = 0$) e tubos deformados de $\epsilon = 0, 1, \epsilon = 0, 2, \epsilon = 0, 3$ e $\epsilon = 0, 4$. As seções retas finais dos nanotubos são mostradas na Fig. 5.2.

5.3.1 Propriedades estruturais e energéticas

À medida que o nanotubo é deformado, as distâncias entre os carbonos variam levemente, dentro de uma faixa de 2 a 3% do valor médio 1,42 Å do tubo regular. Como padrão, as ligações ao longo da circunferência dos tubos são alongadas, enquanto aquelas paralelas ao eixo diminuem.

Os nanotubos deformados apresentam um aumento na energia total devido a distorções nas ligações químicas, que resultam no incremento das forças de natureza elásticas envolvendo os átomos de carbono. De fato, os carbonos tricoordenados hibridizam seus orbitais em sp^2 , formando ligações planares extremamente estáveis no grafite. Nos nanotubos, estas ligações são distorcidas, levando a um caráter mais próximo do sp^3 nas regiões de maior curvatura, apesar de manterem a coordenação 3.

A Fig. 5.3 mostra a relação entre o aumento na energia total, tomando como referência o tubo regular e a deformação radial. Os pontos obtidos nos cálculos são ajustados pela curva $E(\epsilon) = 0,800 \cdot \epsilon^2$, indicando que as propriedades elásticas dos nanotubos de carbono podem ser descritas pelas leis clássicas da elasticidade, em concordância com resultados anteriores [58].

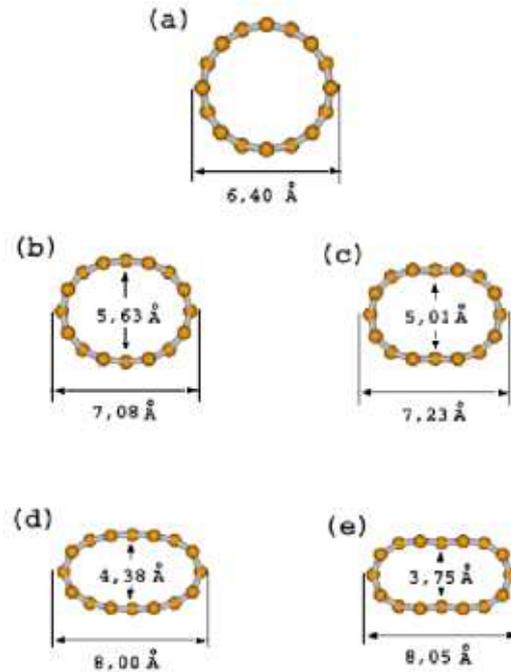


Figura 5.2: Configurações finais para (a) $\epsilon = 0,0$; (b) $\epsilon = 0,1$; (c) $\epsilon = 0,2$; (d) $\epsilon = 0,3$ e (e) $\epsilon = 0,4$.

É importante observar que o processo é totalmente reversível para as deformações estudadas. A remoção dos vínculos que mantém o tubo deformado leva novamente a um nanotubo regular e suas propriedades estruturais e eletrônicas.

5.3.2 Propriedades eletrônicas

A deformação radial induz mudanças fundamentais nas propriedades eletrônicas dos nanotubos. A Fig. 5.4 mostra o espectro de bandas dos nanotubos para cada uma das deformações estudadas. No casos (a), (b) e (c), o tubo é semicondutor, com *gap* de energia decrescendo à medida que ϵ aumenta. Em (d) e (e), as bandas de valência e condução se cruzam em um ponto de Fermi, levando a um estado semimetálico.

A modificação na geometria dos nanotubos leva à formação de ligações fracas

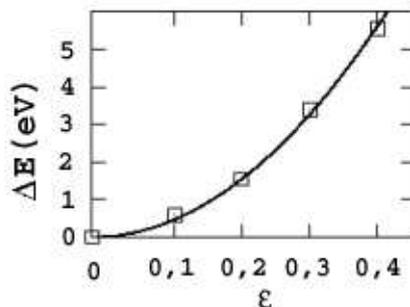


Figura 5.3: Variação da energia total com a deformação relativa ao tubo regular.

Tabela 5.2: Variação do *gap* de banda em Γ versus deformação radial aplicada ao nanotubo.

ϵ	Gap (eV)
0,0	0,625
0,1	0,320
0,2	0,217
0,3	0,000
0,4	0,000

entre átomos de carbono das superfícies opostas do nanotubo na região *curv*. Como resultado, ocorrem interações entre orbitais desocupados da banda de condução, fazendo com que os estados π^* se posicionem na região do *gap*. À medida que a seção reta do tubo é achatada, as interações entre as paredes opostas aumentam. O efeito observado é o deslocamento progressivo de π^* em direção à banda de valência. Efeito semelhante, mas em sentido oposto, ocorre para o orbital π da banda de valência, porém em muito menor grau.

A distribuição de carga ao longo da superfície dos tubos se modifica, havendo um acúmulo nas regiões de maior curvatura, conforme mostrado na Fig. 5.5 para o mais alto estado ocupado (*homo - highest occupied molecular orbital*) e para o mais

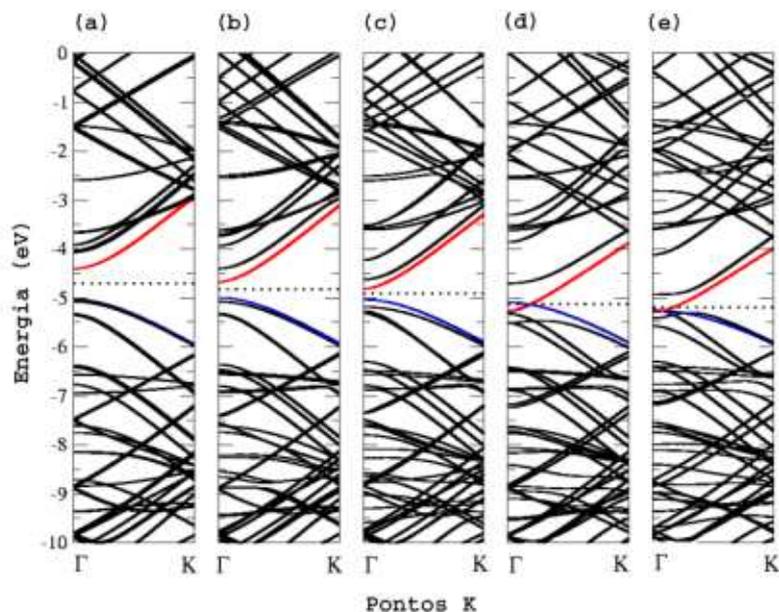


Figura 5.4: Espectro de bandas para (a) $\epsilon = 0$, (b) $\epsilon = 0,1$, (c) $\epsilon = 0,2$, (d) $\epsilon = 0,3$ e (e) $\epsilon = 0,4$. As linhas vermelhas correspondem e as azuis, correspondem, respectivamente, às bandas π^* e π .

baixo estado desocupado (*lumo - lowest unoccupied molecular orbital*).

Estas alterações na distribuição superficial de carga podem modificar a reatividade química dos nanotubos, criando regiões mais favoráveis à adsorção de átomos e moléculas do ambiente. Esta característica será amplamente explorada ao longo deste trabalho para o estudo da interação de moléculas de monóxido de carbono em nanotubos de carbono semicondutores.

5.4 Monóxido de carbono adsorvido em nanotubos de carbono deformados

A supercélula para o estudo deste sistema escolhida é semelhante àquela escolhida para o estudo da deformação radial mais uma molécula de monóxido de carbono.

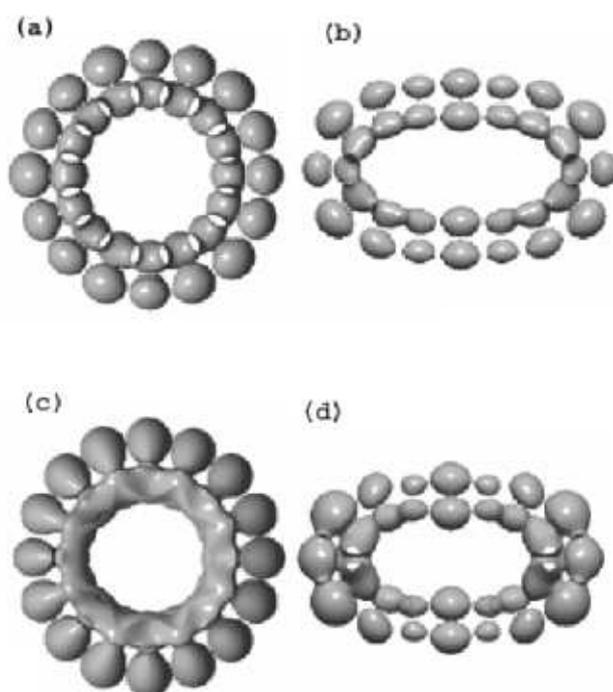


Figura 5.5: Densidades de carga eletrônica para *homo* (a) $\epsilon = 0$ e (b) $\epsilon = 0,3$, e para o (*lumo*) (c) $\epsilon = 0$ e (d) $\epsilon = 0,3$.

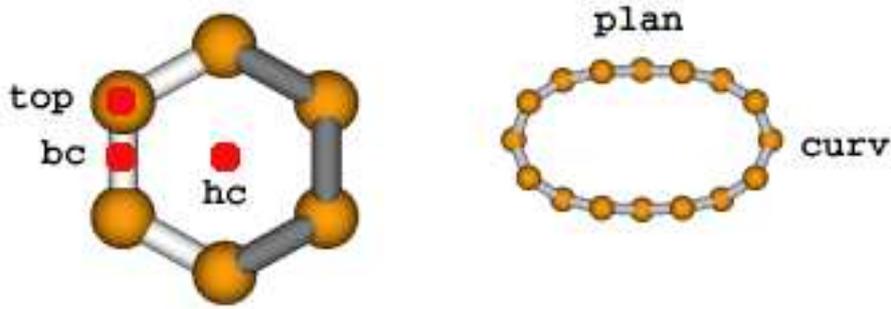


Figura 5.6: Configurações de aproximação da molécula de CO.

Quando $\epsilon = 0$, a energia de ligação para qualquer configuração de aproximação da molécula é sempre menor que 0,1 eV. A análise da população eletrônica mostra que não ocorre transferência de carga entre o CO e SWCNT-d. Além disso, não há concentração de elétrons na região entre a molécula e o nanotubo (Fig. 5.9). Estes resultados confirmam dados experimentais que demonstram que monóxido de carbono e nanotubos de carbono regulares não interagem quimicamente [18, 59, 60].

Para a interação entre o CO e SWCNT-d, foram estudadas várias configurações para a aproximação da molécula: aproximação sobre o centro do hexágono (*hc*), sobre o eixo da ligação (*bc*) e sobre um átomo de carbono (*top*), nas regiões de maior (*curv*) e menor (*plan*) curvatura (para $\epsilon > 0$).

Para todas estas interações, foram testadas as aproximações dos átomos de carbono e oxigênio da molécula com o nanotubo. Na configuração *hc*, foi testada também a aproximação da molécula paralela ao eixo do tubo (*par*).

As energias de ligação são calculadas segundo a equação

$$E_{lig} = E_T[SWCNT + CO] - E_T[SWCNT] - E_T[CO], \quad (5.2)$$

onde $E_T[SWCNT+CO]$ é a energia total do SWCNT-d adsorvendo CO e $E_T[SWCNT]$ e $E_T[CO]$ são, respectivamente, as energias totais do SWCNT-d e da molécula de CO. Os valores para o SWCNT-d com $\epsilon = 0,3$ são mostrados na Tabela 5.3. De

Tabela 5.3: Energias de ligação para diferentes configurações de aproximação do CO para $\epsilon = 0, 3$.

Configuração	Energia de ligação (eV)
<i>hc-curv</i>	-0,506
<i>bc-curv</i>	-0,106
<i>top-curv</i>	0,660
<i>par-curv</i>	0,127
<i>hc-plan</i>	0,033
<i>bc-plan</i>	-0,004
<i>top-plan</i>	0,023
<i>par-plan</i>	0,155

acordo com esses resultados, a configuração mais favorável energeticamente é a *hc-curv*. Para a aproximação do oxigênio da molécula sobre a superfície do SWCNT-d a energia de ligação é menor que 0,1 eV.

Nas próximas Seções serão apresentados os resultados obtidos para a configuração *hc-curv*, para uma deformação tal que $\epsilon = 0, 3$, exceto quando indicado o contrário.

5.4.1 Propriedades estruturais

Durante a formação da ligação entre a molécula de CO e o nanotubo ocorrem modificações nas ligações químicas. No sítio de adsorção ocorre uma contração nos comprimentos das ligações no hexágono ao longo do eixo do tubo. Os comprimentos das ligações dos átomos indicados pelo ponto vermelho, conforme Fig. 5.7, é 1,52 Å em média. A molécula de CO tem seu comprimento de ligação aumentado para 1,19 Å, sendo adsorvida a 1,85 Å da superfície do tubo.

Na mesma figura estão indicados alguns ângulos de ligações, tomados no plano formado pelos três átomos considerados. Nas regiões afastadas do sítio de adsorção não ocorrem mudanças na geometria das ligações químicas, comparado ao SWCNT-

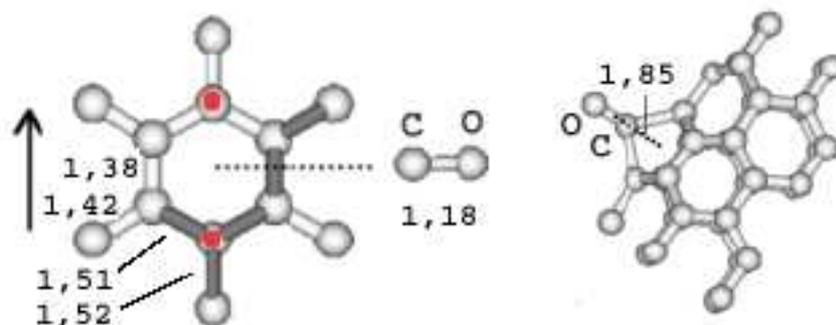


Figura 5.7: Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação para CO adsorvido em SWCNT-d. A seta indica o eixo do tubo.

d sem a presença da molécula.

As alterações nos comprimentos e ângulos de ligações são conseqüências diretas da interação entre o CO e os átomos do nanotubo. A deformação radial aplicada leva à reibridização dos orbitais do carbono no SWCNT em direção a uma configuração do tipo sp^3 , provocando um aumento na reatividade química da superfície [61-63].

5.4.2 Propriedades eletrônicas

Quando o monóxido de carbono interage com um tubo regular, não ocorre nenhuma alteração próximo ao nível de Fermi nas densidades de estados, no espectro de bandas ou na população dos orbitais, indicando pouca interação CO-SWCNT.

Para um tubo deformado até $\epsilon = 0,3$, as bandas de valência e condução se cruzam nas proximidades do ponto Γ , configurando um estado semimetálico. Entretanto, quando ocorre a interação CO-SWCNT deformado o sistema se torna semicondutor, com *gap* de energia de 0,36 eV (Figs. 5.8 a e c). Estes resultados apontam para a possibilidade de se desenvolver sensores de CO com base em nanotubos de carbono, onde a condução de elétrons serviria como indicador da adsorção de CO.

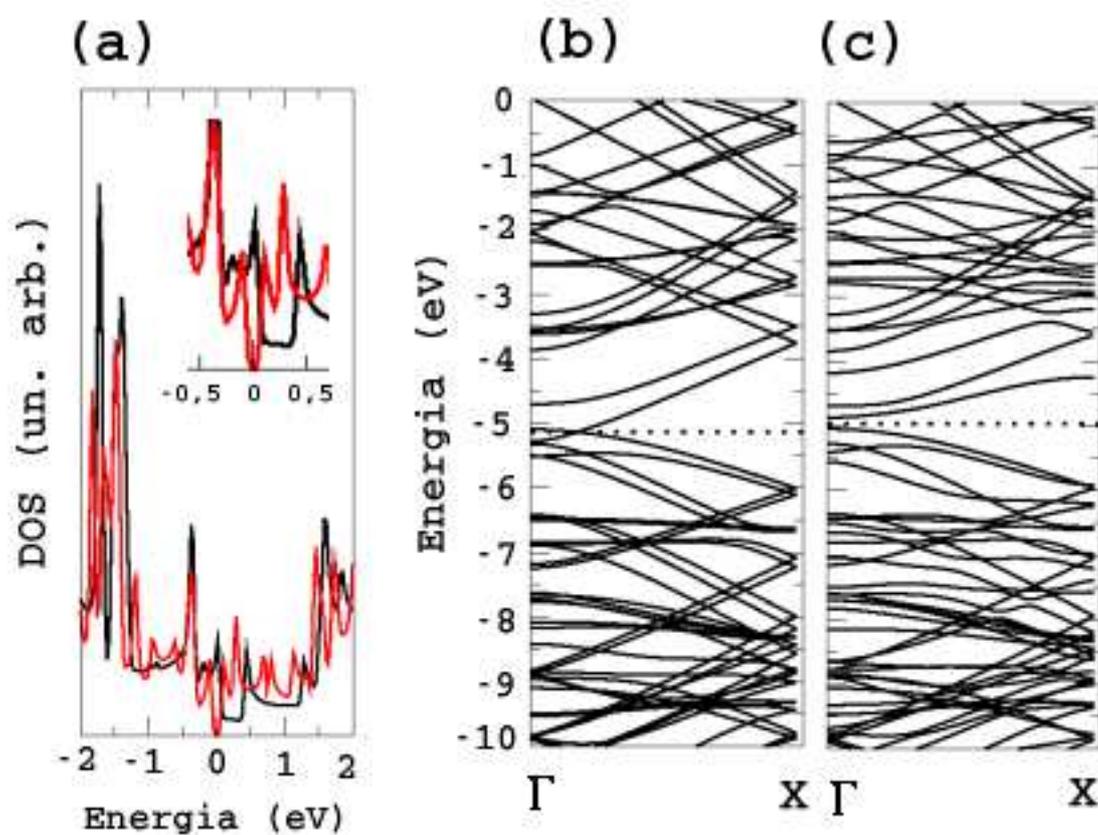


Figura 5.8: (a) Densidades totais de estados eletrônicos para SWCNT-d para $\epsilon = 0,3$ isolados (preto) e adsorvendo CO (vermelho). Estrutura de bandas para o sistema (c) isolado e (d) adsorvendo CO. Em (a), o nível de Fermi está no zero e em (b) e (c) está representado pela linha pontilhada.

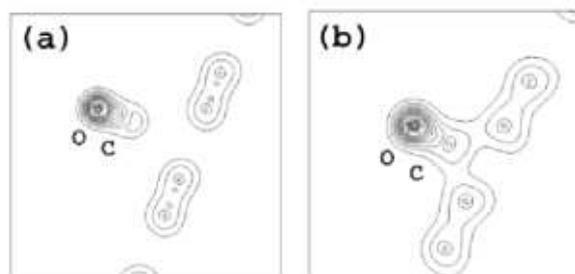


Figura 5.9: Gráfico de contorno para a densidade de carga total para (a) $\epsilon = 0$ e (b) $\epsilon = 0,3$. A linha mais externa corresponde a uma densidade eletrônica de $0,05 e \cdot \text{\AA}^{-3}$ e a mais interna, $1,00 e \cdot \text{\AA}^{-3}$, com um incremento de $0,05 e \cdot \text{\AA}^{-3}$.

A distribuição de densidade de carga para $\epsilon = 0$ é mostrada na Fig.5.9 a e, para $\epsilon = 0,3$, em 5.9 b, tomado em um plano que contém o eixo do tubo e a molécula de CO.

O padrão de distribuição de carga mostra a interação entre o CO e o SWCNT-d, com concentração de carga entre a molécula e o tubo. A análise da população eletrônica mostra que ocorre uma transferência de $0,02$ elétron do tubo para a molécula, o que, em conjunto com o comportamento observado na Fig. 5.9, indica um caráter predominantemente covalente das ligações químicas envolvendo CO e SWCNT-d.

5.5 Nanotubos de carbono dopados com silício

Para o estudo de SWCNT com dopagem substitucional de silício consideramos uma supercélula semelhante à usada no estudo das Seções anteriores, composta por 63 átomos de carbono e 1 átomo de silício. O nanotubo considerado é um $(8,0)$ regular no qual um dos átomos de carbono é substituído por um átomo de silício.

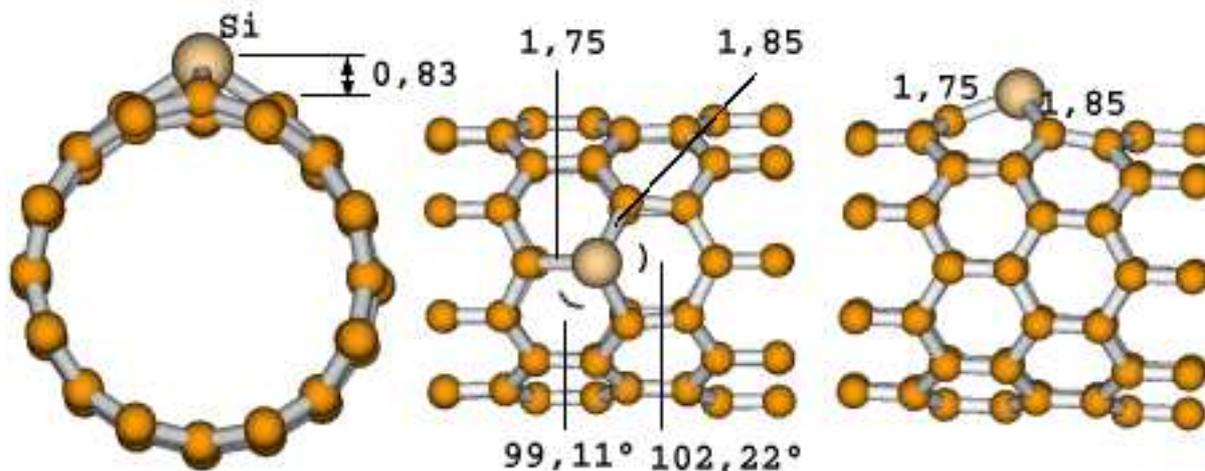


Figura 5.10: SWCNT (8,0) dopado substitucionalmente por um átomo de Si. Comprimentos de ligações Si-C em Å.

5.5.1 Propriedades estruturais e energéticas

A configuração final depois da relaxação estrutural completa é mostrada na Fig. 5.5.1.

As distâncias de ligação entre os átomos de carbono não são alteradas significativamente, mantendo-se entre 1,41 e 1,43 Å. As maiores alterações na estrutura dos SWCNT-Si ocorrem nas vizinhanças da impureza, onde os comprimentos das ligações Si-C são 1,75 e 1,85 Å e os ângulos, $99,11^\circ$ e $102,22^\circ$ nas direções do eixo do tubo e circunferencial, respectivamente.

O átomo de silício se posiciona em uma configuração piramidal, deslocando-se 0,83 Å da superfície do tubo na direção radial, resultado da tendência do Si em hibridizar seus orbitais atômicos em sp^3 e formar ligações tetragonais. No sistema SWCNT-Si, essas ligações não são totalmente saturadas, visto que o silício liga-se com três átomos de carbono. Como resultado, esta ligação pendente pode se tornar um sítio para adsorção de átomos e moléculas [32, 33].

A energia necessária para a substituição de um carbono por um silício, denominada energia de formação, é calculada através de

$$E_{form} = E_T[SWCNT - Si] + \mu[C] - E_T[SWCNT] - \mu[Si], \quad (5.3)$$

onde $E_T[SWCNT - Si]$ é a energia total do nanotubo dopado com silício, $E_T[SWCNT]$ é a energia total do nanotubo de carbono puro e $\mu[C]$ e $\mu[Si]$ são, respectivamente, os potenciais químicos do carbono e do silício calculados a partir das configurações mais estáveis (SWCNT (8,0) para o carbono e *bulk* para o Si). O resultado obtido é 2,96 eV, valor comparável aos 3,10 eV calculados por Baierle *et al.* [57] para um SWCNT-Si (10,0).

5.5.2 Propriedades eletrônicas

A dopagem com silício provoca alterações no espectro de bandas do sistema, ocorrendo o surgimento de um nível eletrônico desocupado 0,24 eV abaixo do fundo da banda de condução.

A distribuição de carga eletrônica do orbital da impureza é representado na Fig 5.12. A grande concentração de carga sobre o átomo de silício indica que este pode apresentar grande reatividade química com outros átomos ou moléculas presentes no ambiente.

5.6 Monóxido de carbono adsorvido em nanotubos de carbono dopados com silício

5.6.1 Propriedades estruturais e energéticas

A supercélula com uma molécula de monóxido de carbono adsorvida no SWCNT-Si é mostrada na Fig. 5.13.

As simulações mostram que a molécula de CO é adsorvida a 2,03 Å do átomo de silício, perpendicularmente à superfície do nanotubo. Com a adsorção, o compri-

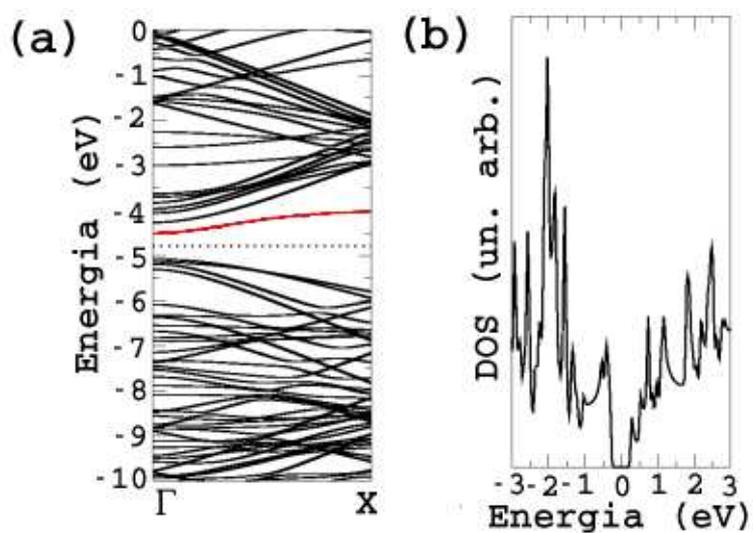


Figura 5.11: (a) Espectro de bandas para SWCNT-Si. A linha em vermelho representa o nível da impureza e a pontilhada, o nível de Fermi. (b) Densidade total de estados para o mesmo sistema. O nível de Fermi está deslocado para o zero.

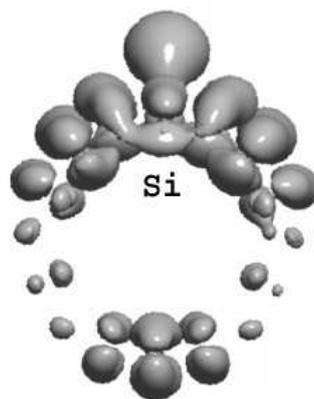


Figura 5.12: Densidade de carga eletrônica do orbital da impureza localizado 0,24 eV abaixo do fundo da banda de condução.

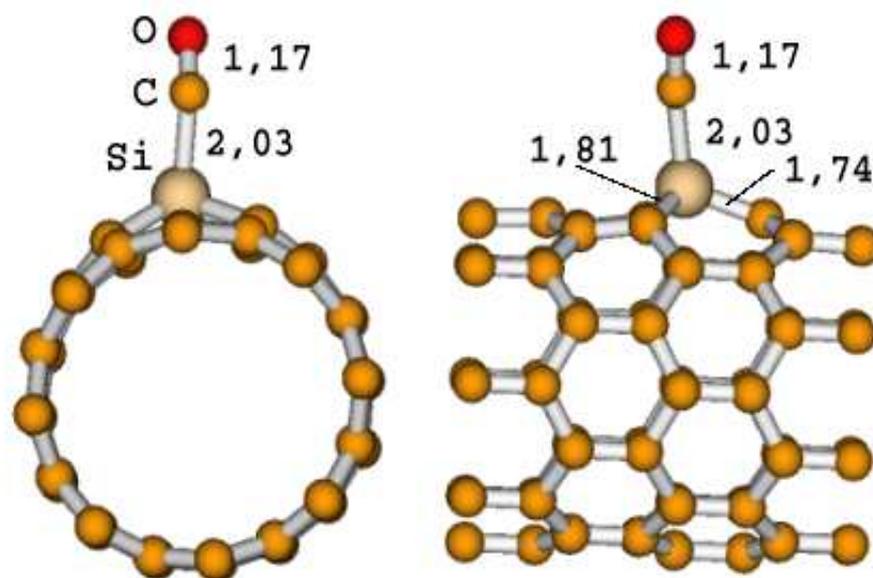


Figura 5.13: Monóxido de carbono adsorvido em SWCNT-Si. Comprimentos em Å.

mento de ligação C-O da molécula mantém-se inalterado em 1,17 Å. As ligações Si-C no nanotubo contraem-se ligeiramente para 1,81 Å e 1,74 Å, enquanto as demais ligações C-C permanecem inalteradas com relação ao SWCNT-Si puro.

A energia de ligação da molécula de CO com o SWCNT-Si, usando a equação 5.2, é 0,27 eV, resultado inferior ao obtido para o caso de um nanotubo de carbono puro deformado radialmente (0,51 eV). Este resultado mostra que o CO liga-se mais fracamente a nanotubos de carbono regulares dopados com silício do que em nanotubos carbono sob deformação radial.

5.6.2 Propriedades eletrônicas

Com a adsorção de monóxido de carbono, o sistema continua semicondutor, com *gap* de energia diminuído de 0,57 eV para 0,36 eV.

A Fig 5.14 mostra próximo ao nível de Fermi estados localizados que podem ser atribuídos aos orbitais da molécula de CO. A presença destes estados, associada com a manutenção da estrutura do espectro de bandas, indica que a ligação SWCNT-Si com CO é bastante fraca.

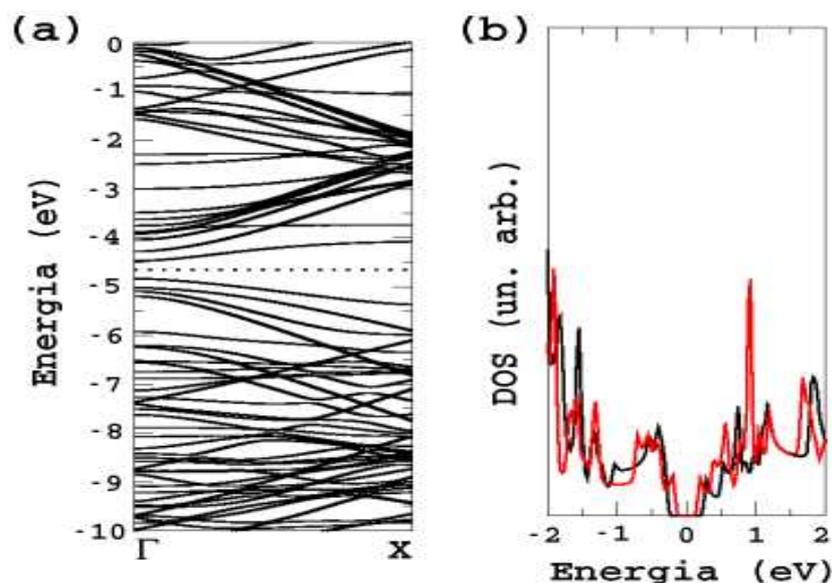


Figura 5.14: (a) Espectro de bandas e (b) densidades totais de estados para SWCNT-Si adsorvendo monóxido de carbono. Em (a), o nível de Fermi é representado pela linha pontilhada e, em (b), está deslocado para o zero.

Na Figura 5.15 percebe-se a formação de uma ligação química entre o silício e a molécula de CO. Com a adsorção de CO ocorre transferência de 0,28 e da molécula para o tubo, indicando o caráter iônico da ligação, em contraste com o obtido para a adsorção de CO em SWCNT-d, decorrente do fato de que o silício é mais eletronegativo que o carbono.

5.7 Monóxido de carbono adsorvido em nanotubos de carbono deformados radialmente dopados com silício

A adsorção de monóxido de carbono em nanotubos de carbono (8,0) deformados radialmente ($\epsilon = 0,3$) e dopados com silício (SWCNT-d-Si), com um silício substituindo um carbono na região *curv* foi simulada através de uma molécula de

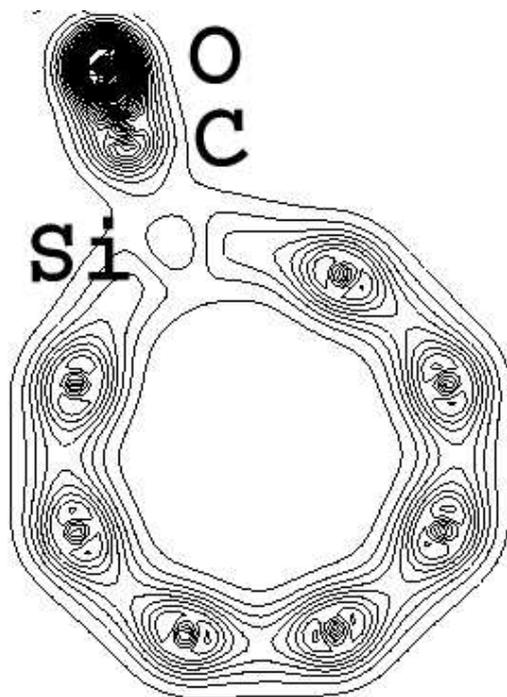


Figura 5.15: Gráfico de contorno para a densidade total de carga em SWCNT-Si adsorvendo CO. A linha mais externa representa uma densidade de $0,03 e \cdot \text{Å}^{-3}$ e a mais interna, $1,00 e \cdot \text{Å}^{-3}$. A distância entre as linhas é de $0,03 e \cdot \text{Å}^{-3}$.

monóxido de carbono em uma supercélula formada por duas células unitárias de um nanotubo (64 átomos no total), onde um dos átomos de carbono da região *curv* foi substituído por um átomo de silício.

Testamos três configurações para aproximação da molécula de CO sobre o nanotubo deformado: (1) carbono sobre o silício, (2) oxigênio sobre silício e (3) CO paralelo ao eixo do tubo. A única configuração em constatamos um regime de adsorção química foi a (1). Na configuração (2), não ocorreram mudanças nas propriedades estruturais e eletrônicas dos sistemas em relação aos casos isolados e, em (3), o processo de otimização estrutural levou o estado final do sistema a uma configuração semelhante à (1). Por estas razões, nas próximas Seções apresentaremos somente os resultados obtidos para a configuração (1).

5.7.1 Propriedades estruturais e energéticas

O silício, nesta configuração, apresenta um deslocamento na direção do eixo maior da elipse formada pela seção reta do nanotubo, resultando em um *bump* de 0,72 Å. Os comprimentos de ligação Si-C são 1,90 Å e 1,72 Å nas regiões circunferencial e axial do nanotubo, respectivamente. Os valores obtidos para os ângulos de ligações nestas direções são, respectivamente, 94,26° e 96,09°.

A energia de formação do silício no nanotubo deformado é calculada pela equação

$$E_{form} = E_T[SWCNT - d - Si] + \mu[C] - E_T[SWCNT - d] - \mu[Si], \quad (5.4)$$

onde os termos têm o mesmo significado dos similares utilizados nas equações anteriores e $E_T[SWCNT - d - Si]$ é a energia total do nanotubo de carbono deformado dopado substitucionalmente com silício. O resultado obtido para este sistema é 2,46 eV, sendo 0,50 eV menor que o calculado para a dopagem em nanotubo de carbono regular. Este resultado deve-se ao fato dos átomos de carbono na região *curv* do nanotubo deformado estarem em uma configuração desfavorável em relação aos átomos dos nanotubos regulares por apresentarem um caráter sp^3 mais acentuado que estes últimos, favorecendo a substituição pelo silício, que é estável quando forma ligações tetragonais.

A adsorção de monóxido de carbono leva a alterações nos comprimentos e ângulos de ligações. As distâncias Si-C diminuem de 1,90 Å para 1,82 Å e de 1,75 Å para 1,73 Å, enquanto os ângulos de ligação aumentam para 108,23° e 106,74° nas direções circunferencial e axial, respectivamente. A molécula de CO não tem seu comprimento alterado, ligando-se a 1,89 Å do átomo de Si, conforme mostra a Fig 5.16.

5.7.2 Propriedades eletrônicas

Nanotubos semicondutores de carbono dopados com silício, quando submetidos à deformação radial, passam por uma transição semicondutor-metal, de modo semelhante ao que ocorre com nanotubos puros.

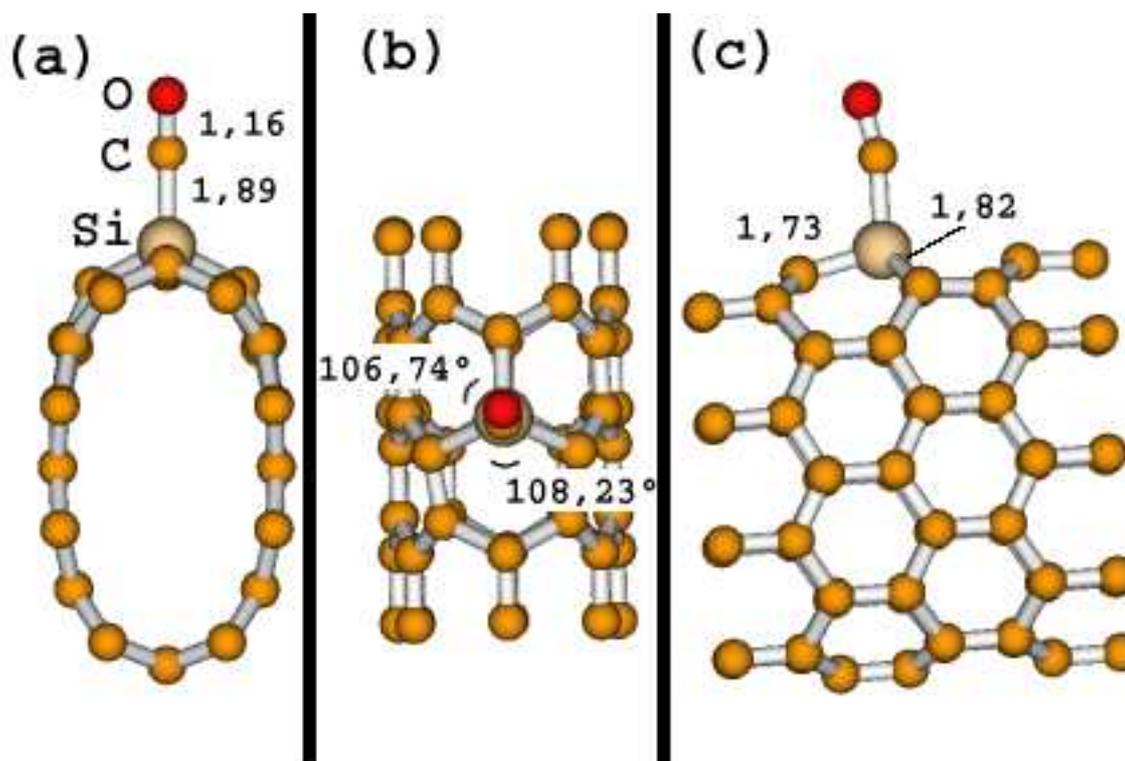


Figura 5.16: Vistas (a) frontal, (b) região *curv* e (c) região *plan* de um SWCNT-d-Si adsorvendo monóxido de carbono. Distâncias em Å.

A adsorção de monóxido de carbono, entretanto, leva a novas hibridizações, resultando no reaparecimento de *gap* de 0,23 eV.

A análise da carga orbital eletrônica mostra que ocorre uma transferência de 0,44 e elétrons da molécula para o tubo. Este resultado indica um forte caráter iônico da ligação química entre nanotubo e CO, semelhante ao obtido por Peng *et al.* [28] para nanotubos (8,0) que têm boro como dopante.

Os resultados obtidos para nanotubos de carbono dopados sob ação de deformação radial são semelhantes aos obtidos para adsorção de CO em nanotubos de carbono puros deformados radialmente. Este fato indica que a funcionalização de nanotubos de carbono via deformação radial e dopagem substitucional com silício não apresenta ganhos cumulativos, ao menos para o propósito da adsorção de monóxido de carbono. Um fator contrastante para o processo são as energias envolvidas. Para a deformação de SWCNT até $\epsilon = 0,3$, a energia necessária é 3,37

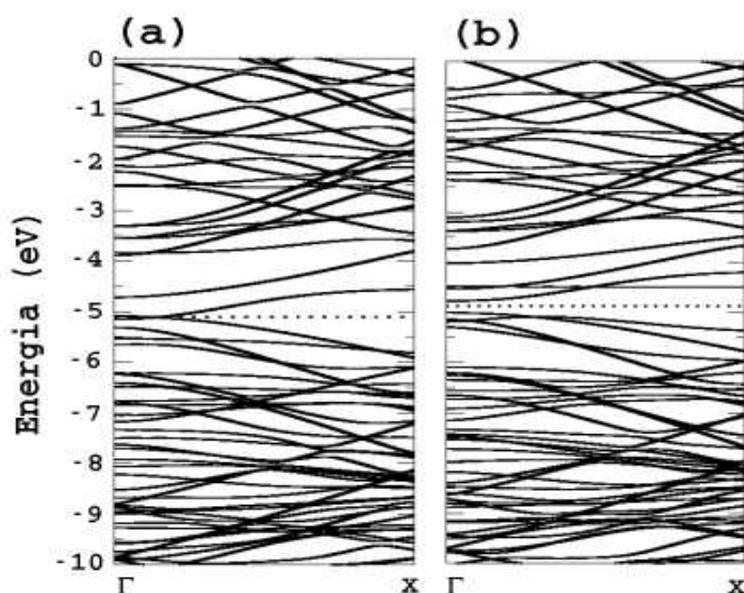


Figura 5.17: Espectro de bandas para (a) SWCNT-d-Si puro e (b) SWCNT-d-Si adsorvendo monóxido de carbono. Os respectivos níveis de Fermi são representados pelas linhas pontilhadas.

eV e, para a substituição de um carbono por um silício na região *curv*, 2,46 eV, o que implica em um custo de 5,83 eV para formar um SWCNT-d-Si a partir de um SWCNT puro.

A dopagem substitucional por Si de um SWCNT regular é o processo que envolve menos energia, 2,96 eV. Entretanto, o monóxido de carbono liga-se mais fracamente ao nanotubo e as mudanças nas propriedades eletrônicas são menos significativas que nos outros casos estudados, o que faz este sistema menos versátil para uma possível aplicação para detecção deste gás.

Na próxima Seção, apresentaremos os resultados obtidos do estudo de nanotubos de carbono (8,0) com vacâncias e sob deformação radial. Analisaremos os processos de deformação radial de nanotubos com vacâncias e de formação de vacâncias em nanotubos de carbono deformados e apresentaremos as consequências para a estrutura eletrônica da ordem em que ocorre o processo.

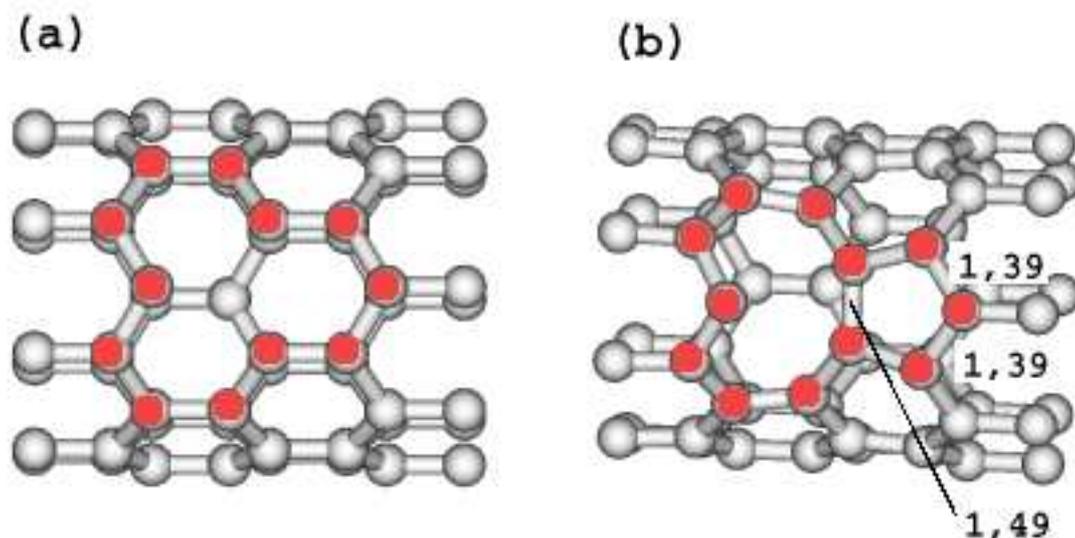


Figura 5.18: Estrutura de nanotubos (8,0) regulares com uma vacância (a) antes e (b) após relaxação estrutural e alguns comprimentos de ligação (em Å). Os outros comprimentos não indicados são 1,42 Å.

5.8 Nanotubo de carbono deformados com vacância

A formação de nanotubos de carbono deformados radialmente e apresentando vacâncias a partir de SWCNT regulares é possível através de dois processos distintos na ordem: (1) deformação radial seguida de criação de uma vacância ou (2) criação de uma vacância seguida de deformação radial. Cada um desses processos pode levar a duas estruturas finais diferentes, que são vacância na região *curv* ou na região *plan* em SWCNT-d. A Fig 5.19 representa os possíveis caminhos.

Nanotubos regulares com uma vacância continuam apresentando caráter semicondutor, porém com *gap* de energia em Γ diminuindo de 0,6 eV para 0,3 eV. O aparecimento de ligações pendentes devido à ausência de um átomo leva ao surgimento de um estado eletrônico desocupado de caráter localizado, mostrado na Fig. 5.20, 0,17 eV acima do nível de Fermi.

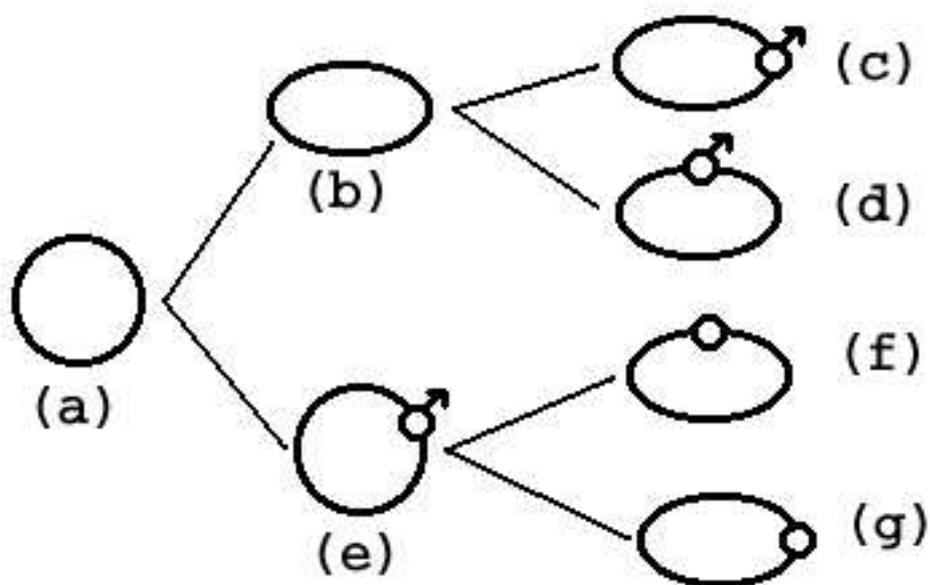


Figura 5.19: Caminhos para a formação de nanotubos de carbono deformados com uma vacância, tomando como ponto de partida um (a) SWCNT regular. Em (b), o nanotubo é deformado radialmente. Em (c), um átomo de carbono é removido da região *curv* e, em (d), um átomo é removido da região *plan*. Em (e), uma vacância é criada em um SWCNT regular. Em (f) o nanotubo é deformado de modo que a vacância fique localizada na região *plan* e, em (g), na região *curv*.

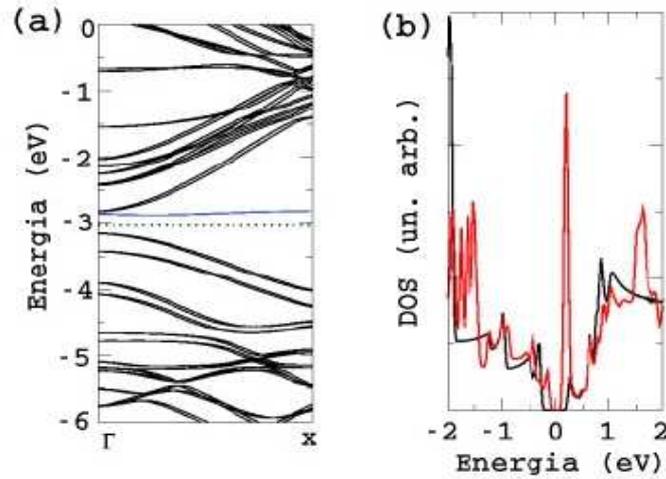


Figura 5.20: (a) Bandas de energia para SWCNT regular com uma vacância. A linha pontilhada representa o nível de Fermi e a linha azul, o estado localizado devido às ligações pendentes entre os carbonos. (b) Densidades totais de estados. A linha preta representa o tubo sem vacância e a linha vermelha, o tubo com uma vacância. O nível de Fermi está fixado no zero.

A energia de formação da vacância, calculada através da equação

$$E_{vac} = E_T[SWCNT - vac] - E_T[SWCNT] + \mu[C], \quad (5.5)$$

onde $E_T[SWCNT - vac]$ é a energia total final do nanotubo com a vacância, $E_T[SWCNT]$ é a energia total do nanotubo sem a vacância e $\mu[C]$ é o potencial químico do carbono, é 5,59 eV.

Nanotubos de carbono com uma vacância que sofrem deformações radiais têm suas propriedades eletrônicas e estruturais modificadas de acordo com a maneira que estes são deformados. Quando o nanotubo é deformado ($\epsilon = 0,3$) de modo que a vacância se posicione na região de maior curvatura (*curv*), o resultado é um sistema semicondutor com *gap* de energia de 0,5 eV (Fig. 5.21).

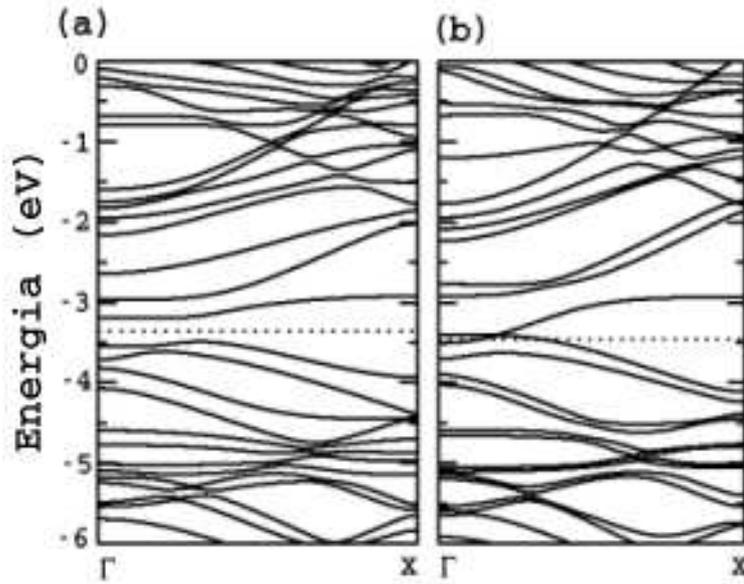


Figura 5.21: Espectro de bandas para SWCNT com uma vacância sob deformação radial. Em (a), a vacância está localizada na região *curv* e, em (b), em *plan*. Em ambos os casos, o nível de Fermi é indicado pela linha pontilhada.

A energia necessária para a deformação do nanotubo, dada pela equação

$$E_{def} = E_T[SWCNT - d] - E_T[SWCNT], \quad (5.6)$$

é 2,63 eV. No caso em que a vacância é localizada na região de menor curvatura (*plan*), ocorre o cruzamento das bandas de condução e valência, levando a um estado metálico. O custo em energia deste processo é 3,64 eV.

A razão para estas diferenças está no fato de que, dependendo da região em que a vacância se encontra, os átomos de carbono terão mais graus de liberdade para reconstruir suas ligações. Na região *plan*, os vínculos impostos aos átomos que formam a linha sob a qual é submetida a pressão externa nos nanotubos deformados limitam a possibilidade de alcançar a configuração mais favorável energeticamente.

Um caminho alternativo pode ser tomado para a formação de nanotubos deformados com vacância. Tomando como ponto de partida um SWCNT-d para $\epsilon = 0,3$, a formação de uma vacância na região *curv* não provoca alterações significativas na

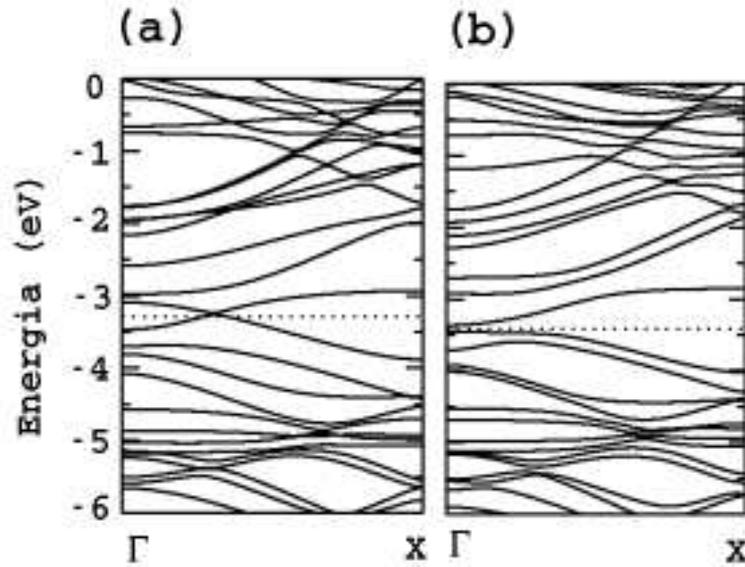


Figura 5.22: Espectro de bandas para SWCNT-d para $\epsilon = 0,3$ com uma vacância formada na região (a) *curv* e (b) *plan*. A linha pontilhada representa os respectivos níveis de Fermi.

seu espectro de bandas, permanecendo com características metálicas (Figura 5.22). A energia necessária para a formação da vacância neste tubo é 4,46 eV. Para o sistema onde uma vacância é criada na região *plan*, entretanto, o sistema é semicondutor de *gap* de 0,08 eV, com energia de formação de 7,45 eV.

O grande contraste entre os valores de energia de formação deve-se ao fato de que na região *plan* os átomos de carbono se apresentam em uma configuração sp^2 , que é muito mais estável que a configuração mista $sp^2 - sp^3$ dos átomos da região *curv*. Estes resultados mostram que o ordem do processo de deformação e formação de uma vacância determina as propriedades eletrônicas finais do sistema, bem como a energia necessária para alcançar esta configuração. Para a formação de uma vacância na região *curv*, é mais favorável energeticamente o processo deformação seguido de formação de vacância, enquanto para a configuração deformado com vacância em *plan*, o processo formação da vacância seguido de deformação.

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho analisamos a interação entre moléculas de monóxido de carbono e nanotubos de carbono semicondutores através de um estudo teórico utilizando métodos de primeiros princípios.

Nanotubos de carbono têm suas propriedades estruturais e eletrônicas modificadas quando são submetidos a deformação radial. Comprimentos e ângulos de ligações alteram-se dentro de uma faixa de 2 a 3%, e, no caso analisado, onde $\epsilon = 0,3$, a seção reta final assume uma forma elíptica. Com o aumento do grau de deformação ocorre a diminuição monotônica do *gap* de energia, ocorrendo uma transição semicondutor-metal.

Com a deformação, ocorre redistribuição da carga eletrônica, com concentração nas regiões de maior curvatura da superfície. Como resultado, a reatividade global dos nanotubos é alterada, incrementando a capacidade de adsorção de átomos e moléculas nestas regiões.

O monóxido de carbono, que liga-se fracamente a nanotubos de carbono regulares, é adsorvido quimicamente nas regiões de maior curvatura, ocupando como sítio mais favorável o centro do hexágono com energia de ligação de 0,51 eV. A adsorção do monóxido de carbono produz modificações na estrutura eletrônica do sistema, ocorrendo o reaparecimento de um *gap* de energia de 0,36 eV

A geometria dos nanotubos altera-se com a adsorção de monóxido de carbono.

A linha de átomos que delimita o eixo maior da elipse tem seus comprimentos de ligações aumentados para 1,52 Å e os ângulos, para 104,2° e 111,5°, conforme os vizinhos considerados. A molécula tem seu comprimento de ligação aumentado de 1,16 Å quando isolada para 1,19 Å quando adsorvida, ligando-se a 1,85 Å do tubo.

A dopagem substitucional de nanotubos de carbono utilizando silício como impureza leva ao aparecimento de um nível desocupado no interior do *gap*, 0,24 eV abaixo do fundo da banda de condução. A densidade de carga altera-se significativamente nas vizinhanças do átomo de silício, criando uma região favorável à adsorção de substâncias do ambiente. Nanotubos de carbono dopados com silício interagem com monóxido de carbono formando uma ligação química com o dopante com energia de ligação de 0,51 eV. O sistema continua semicondutor, com *gap* de energia diminuindo de 0,57 eV para 0,36 eV. Na configuração final, a molécula liga-se ao silício a uma distância de 2,03 Å. Os comprimentos de ligações Si-C no nanotubo são aumentados para 1,74 Å na direção axial e 1,83 Å na direção circunferencial, com ângulos de 99,11° e 102,22°, respectivamente.

A combinação de deformação radial e dopagem substitucional através de silício também leva ao aparecimento de regiões com maior reatividade química. Substituindo-se um átomo de carbono por um átomo de silício na região de maior curvatura de um nanotubo deformado é possível adsorver quimicamente monóxido de carbono. Esta configuração apresenta a maior energia de ligação dentre os estudados, 0,53 eV e alterações significativas em seu espectro de banda, apresentando uma transição metal-isolante. Entretanto, o processo de deformação seguida de dopagem substitucional envolve uma energia de formação de 5,83 eV, 73% maior que o exigido para a formação de um SWCNT-d e 97% maior que o necessário para a formação de um SWCNT-Si.

Estes resultados demonstram que o processo mais favorável energeticamente é a formação de um nanotubo regular dopado com silício. Entretanto, a adsorção de CO em nanotubos puros deformados leva a alterações mais significativas nas propriedades eletrônicas deste sistema, o que garantiria maior aplicabilidade de um dispositivo deste tipo.

A presença de vacâncias, combinada com a deformação radial, resulta em novas modificações na estrutura eletrônica dos nanotubos, e são fortemente dependentes da ordem em que o processo ocorre. A formação de uma vacância seguida de deformação radial de modo que a vacância fique na região de maior curvatura leva a um estado semicondutor de *gap* de 0,3 eV. Quando a deformação é feita de modo que a vacância fique na região mais plana resulta em um estado metálico. No primeiro processo, a energia de formação é 2,63 eV, enquanto no segundo, 3,64 eV. A formação de uma vacância na região de maior curvatura de um nanotubo deformado leva a um estado metálico e a formação de uma vacância na região plana de um nanotubo deformado leva a um semicondutor de *gap* 0,08 eV. As energias de formação são, respectivamente, 4,46 eV e 7,45 eV.

Como resultado final, mostramos que a deformação radial abre caminho para a funcionalização da superfície de adsorção dos nanotubos de carbono, permitindo a formação de ligações covalentes entre monóxido de carbono e nanotubos de carbono. Vacâncias modificam as propriedades eletrônicas de nanotubos de carbono e sua presença em nanotubos deformados leva a estados finais fortemente dependentes da ordem do processo formação de vacância e deformação.

Publicação dos resultados da Dissertação

[1] L. B. da Silva, S. B. Fagan e R. Mota, *Ab Initio Study of Deformed Carbon Nanotube Sensors for Carbon Monoxide Molecules*, Nano Lett. **4**, 65 (2004).

[2] S. B. Fagan, L. B. da Silva, R. Mota, *Ab Initio Study of Radial Deformation Plus Vacancy on Carbon Nanotubes: Energetics and Electronics Properties*, Nano Lett. **3**, 289 (2003).

Referências Bibliográficas

- [1] R. C. Weast (editor), *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton (1998).
- [2] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, Londres (1998).
- [3] P. R. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).
- [4] J. C. Slonzewski e P. R. Weiss, *Phys. Rev.* **109**, 272 (1958).
- [5] P. J. F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures*. Cambridge University Press, Cambridge (1999).
- [6] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. C. Curl e R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [7] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [8] S. Iijima e T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- [9] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez e R. Beyers, *Nature* **363**, 605 (1993).
- [10] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus e P. Avouris, *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Springer, Berlim (2001).
- [11] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti e J. Bernholc, *J. Chem. Phys.* **104**, 2089 (1996).
- [12] B. I. Yakobson, C. J. Brabec e J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2511 (1996).

- [13] P. L. McEuen, *Physics World*, 31 (2000).
- [14] W. A. de Heer e R. Martel, *Physics World*, 49 (2000).
- [15] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho e H. Dai, *Nature* **287**, 622 (2000).
- [16] J. Li, Y. Lu, M. Cinke, J. Han and M. Meyyappan, *Nano Lett.* **3**, 929 (2003).
- [17] A. Modi, N. Koratkar, E. Lass, B. Wei e P. M. Ajayan, *Nature* **424**, 171 (2003).
- [18] A. Goldoni, R. Larciprete, L. Petaccia e S. Lizzit, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 11329 (2003).
- [19] S. Chopra, K. McGuire, N. Gothard, A. M. Rao e A. Pham, *App. Phys. Lett.* **83**, 2280 (2003).
- [20] C. Cantalini, L. Valentini, I. Armentano, J. M. Kenny, L. Lozzi e S. Santucci, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 1405 (2004).
- [21] S. Peng e K. Cho, *Nanotechnology* **11**, 57 (2000).
- [22] H. Chang, J. D. Lee, S. M. Lee e Y. H. Lee, *App. Phys. Lett.* **79**, 3863 (2001).
- [23] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami e A. Zettl, *Nature* **287**, 1801 (2000).
- [24] S. H. Jhi, S. G. Louie e M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1710 (2000).
- [25] P. Giannozzi, R. Car e G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **118**, 1003 (2003).
- [26] S. Dag, O. Gülseren e S. Ciraci, *Chem. Phys. Lett.* **380**, 1 (2003).
- [27] R. Pati, Y. Zhang, S. K. Nayak e P. M. Ajayan, *App. Phys. Lett.* **81**, 2638 (2002).
- [28] S. Peng e K. Cho, *Nano Lett.* **3**, 513 (2003).
- [29] J. Martí M. C. Gordillo, *J. Chem. Lett.* **119**, 12540 (2003).

- [30] J. Zhao, J. P. Lu, J. Han, C.-K. Yang, *App. Phys. Lett.* **82**, 3746 (2003).
- [31] P. Kondratyuk e J. T. Yates Jr., *Chem. Phys. Lett.* **383**, 314 (2004).
- [32] S. B. Fagan, A. J. R. da Silva, R. Mota, R. J. Baierle e A. Fazzio, *Phys. Rev. B* **67**, 033405 (2003).
- [33] S. B. Fagan, A. J. R. da Silva, R. Mota, R. J. Baierle e A. Fazzio, *Diamond and Rel. Mat.* **12**, 861 (2003).
- [34] S. B. Fagan, R. Mota, R. J. Baierle, A. J. R. da Silva e A. Fazzio, *Mat. Charac.* **50**, 183 (2003).
- [35] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1998).
- [36] 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).
- [37] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [38] D. M. Ceperley e B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1980).
- [39] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [40] P. Ziesche, S. Kurth e J. P. Perdew, *Comp. Mat. Sci.* **11**, 122 (1998).
- [41] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón e D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
- [42] J. Junquera, Ó. Paz, D. Sánchez-Portal e E. Artacho, *Phys. Rev. B* **64**, 235111 (2001).
- [43] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. García e J. M. Soler, *Phys. Stat. Sol. B* **215**, 809 (1999).
- [44] D. R. Hamman, M. Schlüter e C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [45] N. Troullier e J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).

- [46] L. Kleinman e D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).
- [47] G. Kerker, *J. Phys. C* **13**, L189 (1980).
- [48] O. F. Sankey e D. J. Niklewski, *Phys. Rev. B* **40**, 3979 (1989).
- [49] D. J. Chadi e M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **8**, 5747 (1973).
- [50] H. J. Monkhorst e J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [51] A. Kleiner e S. Eggert, *Phys. Rev. B* **64**, 113402 (2001).
- [52] E. Durgun, S. Dag, V. M. K. Bagci, O. Gülseren, T. Yildirim e S. Ciraci, *Phys. Rev. B* **67**, 201401(R) (2003).
- [53] S. B. Fagan, R. Mota, A. J. R. da Silva e A. Fazzio, *Phys. Rev. B* **67**, 205414 (2003).
- [54] S. B. Fagan, R. Mota, A. J. R. da Silva e A. Fazzio, *Microelect. J.* **34**, 481 (2003).
- [55] S. B. Fagan, R. Mota, A. J. R. da Silva e A. Fazzio, *Physica B* **340-342**, 982 (2003).
- [56] O. Gülseren, T. Yildirim e S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 116802 (2001).
- [57] R. J. Baierle, S. B. Fagan, R. Mota, A. J. R. da Silva e A. Fazzio, *Phys. Rev. B* **64**, 085413 (2001).
- [58] O. Gülseren, T. Yildirim, S. Ciraci e Ç. Kılıç, *Phys. Rev. B* **65**, 155410 (2002).
- [59] S. Santucci, S. Picozzi, F. Di Gregorio, L. Lozzi, C. Cantalini, L. Valentini, J. M. Kenny e B. Delley, *J. Chem. Phys.* **119**, 10904 (2003).
- [60] L. Valentini, C. Cantalini, I. Armentano, J. M. Kenny, L. Lozzi e S. Santucci, *Diamond and Rel. Mat.* **13**, 1301 (2004).
- [61] R. C. Haddon, *Science* **261**, 1545 (1993).

- [62] S. Park, D. Srivastava e K. Cho, *Nanotechnology* **12**, 245 (2001).
- [63] S. Park, D. Srivastava e K. Cho, *Nano Lett.* **3**, 1273 (2003).