

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA

Programa de Pós Graduação em Física.

Estudo da formação de vacância induzida em nanotubos de carbono [‡]

Jussane Rossato

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Ronaldo Mota, apresentada ao Programa de Pós Graduação em Física em preenchimento final dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Santa Maria

2004

[‡]Trabalho financiado pelo CNPQ

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

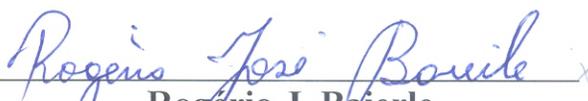
A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DE VACÂNCIA INDUZIDA EM
NANOTUBOS DE CARBONOS**

elaborada por
Jussane Rossato

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

COMISSÃO EXAMINADORA:



Rogério J. Baierle
(Presidente/Orientador)



Robert Alan Burrow



Marcos André Carara

Santa Maria, 14 de dezembro de 2004

Aos meus pais e ao Mateus.

Agradecimentos

Agradeço, de forma geral, a todas as pessoas que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho e em particular:

- Ao Prof. Ronaldo Mota pela orientação e oportunidade de trabalho;
- Ao prof. Rogério Baierle pela co-orientação, ajuda fundamental na parte computacional e discussões que muito contribuíram para minha formação profissional;
- Aos meus amigos e colegas do Laboratório de Estrutura Eletrônica dos Materiais, pelo nosso bom relacionamento durante esses anos;
- A colega Silvete Guerini pela constante ajuda no decorrer desses anos e a amiga Suzana B. Peripolli pelo apoio inicial;
- Aos meus pais e irmãos que ao seu modo sempre estiveram presentes em todas as etapas de minha vida;
- Ao Mateus Granada pelo estímulo e carinho a que sempre esteve presente;
- Aos funcionários Paulo, Newton e Saionara, pela atenção e disponibilidade;
- Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD) da Unicamp SP;
- Agradeço ao CNPQ pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho, apresentamos o estudo de vacância simples e vacância induzida em nanotubos de carbono utilizando cálculos de primeiros princípios com o código computacional SIESTA, o qual resolve de forma auto-consistente as equações de Kohn-Sham via a aproximação da densidade local para o termo de *exchange*-correlação. O processo de formação de vacância induzida foi simulado via a aplicação de forças capazes de gerar o rompimento das ligações químicas entre um átomo de carbono e seus vizinhos mais próximos, gerando ao final o tubo com vacância e um átomo de carbono separado. Este estudo foi realizado usando os nanotubos de carbono (8,0) e (13,0).

Do ponto de vista das propriedades eletrônicas, determinamos neste trabalho como modifica-se o *gap* dos semicondutores e as respectivas estruturas de bandas. O tubo com vacância simples apresenta um nível desocupado dentro do *gap*, associado com a vacância, e o tubo com a vacância induzida, apresenta dois níveis desocupados no *gap*, associados ao átomo e à vacância.

As energias de formação obtidas para a vacância simples e para a vacância induzida utilizando o tubo (8,0) foi de 5.96 eV e 5.99 eV, respectivamente. Para o tubo (13,0) as energias de formação obtidas foram de 6.26 eV e 6.48 eV.

Para elucidar a intensidade e a ordem de rompimento das ligações fizemos o estudo da força aplicada versus deslocamento do átomo e analisamos a densidade de carga na região de aplicação da força. Este estudo permite concluirmos que a ligação ao longo do eixo do tubo rompe antes que as demais, isto para forças da ordem de 15 nN.

Abstract

In this work we have performed the study of the single vacancy and the induced vacancy in carbon nanotubes by first-principles calculations using the SIESTA code, which solves the Kohn-Sham equations via the local density approach. The induced vacancy formation process was simulated by force application which is enough to break the chemical bonds between a carbon atom and its neighbourhood atoms creating a tube with a vacancy and one carbon atom. This study was done for the (8,0) and (13,0) carbon nanotubes.

Concerning the electronic properties, we have studied the gap modification and the band structures. The tube with a single vacancy presents an unoccupied level inside the gap, associated with the vacancy, and the tube with a induced vacancy present two unoccupied levels inside at the gap, associated with the atom and the vacancy.

The formation energies for the single vacancy and the induced vacancy, are 5.96 eV and 5.99 eV, respectively, for the (8,0) tube. For the (13,0) tube the corresponding formation energies are 6.26 eV and 6.48 eV.

In order to elucidate the intensity and the order of the bonds breaking we have studied the applied forces versus displacement of the atom and an analysis of the charge densities at the region where the force is applied is presented. This study allow us to conclude that the chemical bond along the tube axis is broken before the others and a 15nN force is necessary.

Sumário

1	Introdução: Da Descoberta dos Nanotubos de Carbono à suas Aplicações	3
1.1	Estrutura Atômica do Nanotubo de Carbono	6
1.1.1	Hibridização do carbono	6
1.1.2	Estrutura Cristalográfica do nanotubo de carbono	7
1.2	Algumas Propriedades dos Nanotubos	11
1.3	Microscopia de Tunelamento e de Força Atômica	14
1.4	Aplicações	16
2	Metodologia	20
2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	21
2.2	Teoria do Funcional da Densidade	22
2.2.1	Teoremas de Hohenberg e Kohn	23
2.2.2	As Equações de Kohn-Sham	24
2.2.3	Termo de <i>Exchange</i> -correlação e Aproximação da Densidade Local (LDA)	27
2.3	Funções Base	28
2.3.1	Base de Orbitais Atômicos: <i>Single-ζ</i> (SZ) e <i>Double-ζ</i> (DZ)	30
2.3.2	Raio de Corte dos Orbitais	31
2.4	Pseudopotencial	32

2.4.1	Pseudopotencial Suave	36
2.5	Código Computacional SIESTA	38
3	Estudo de Vacâncias Simples em Nanotubos de Carbono	42
3.1	Procedimento dos Cálculos	44
3.2	Vacância Simples em um Tubo (8,0)	45
3.3	Vacância Simples em um Tubo (13,0)	47
4	Estudo da Formação de Vacância Induzida em Nanotubos de Carbono	51
4.1	Sistemática Usada	52
4.2	Análise do Rompimento das Ligações Químicas em um Tubo (8,0)	55
4.2.1	Deslocamento para dentro com Supercélula de 96 Átomos	55
4.2.2	Deslocamento para fora com Supercélula de 192 Átomos	60
4.2.3	Estrutura de Bandas para o Tubo (8,0)	65
4.3	Análise do Rompimento das Ligações Químicas em um Tubo (13,0)	68
4.3.1	Deslocamento para dentro	69
4.3.2	Análise da Densidade de Cargas	72
4.3.3	Estrutura de Bandas	73
4.3.4	Cálculos de Energia de Formação	76
5	Conclusões	78

Capítulo 1

Introdução: Da Descoberta dos Nanotubos de Carbono à suas Aplicações

Estruturas nanométricas de carbono como nanotubos de carbono possuem propriedades eletrônicas e mecânicas interessantes e vêm despertando tanto o interesse científico quanto econômico. Os nanotubos de carbono apresentam características basicamente unidimensionais sendo visíveis somente através de microscópios eletrônicos e possuído comprimentos mil ou até dez mil vezes maiores do que seus diâmetros.

Os nanotubos de carbono foram observados pela primeira vez em 1991 por Sumio Iijima [1], do laboratório da NEC- Japão, através da microscopia de transmissão eletrônica (TEM) de alta resolução, onde foram observadas estranhas linhas nanoscópicas depositadas em uma mancha de fuligem feita de carbono puro, sendo estas linhas regulares e simétricas como cristais, que passaram a ser chamadas de nanotubos. O trabalho de Iijima uniu previsões teóricas e evidências experimentais iniciando um campo de pesquisa que vem progredindo rapidamente. Desde então,

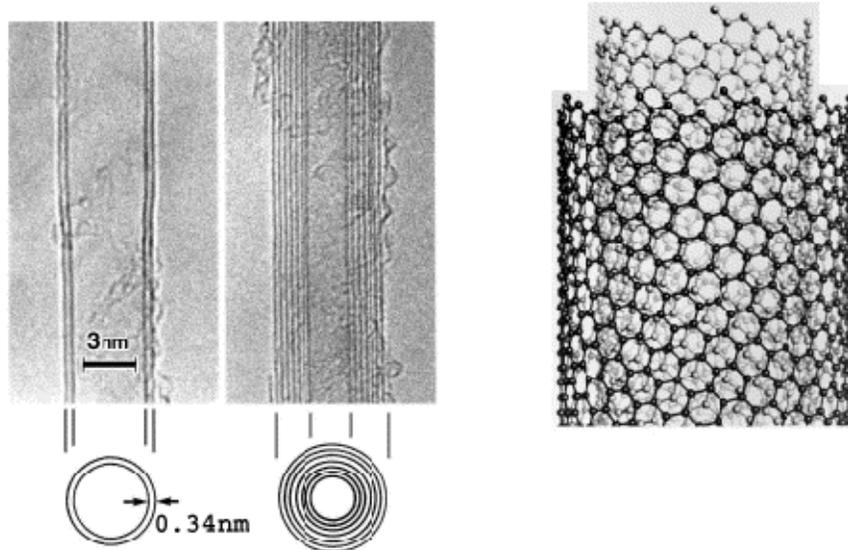


Figura 1.1: *Nanotubos de carbono do tipo multicamadas descobertos em 1991 [1].*

vários outros métodos têm sido planejados para produzir nanotubos de carbono, tornando-se objetos de intenso estudo.

Os primeiros nanotubos de carbono observados experimentalmente por Iijima eram do tipo multicamadas (MWNTs), ou seja, vários cilindros ocos um dentro do outro. Apenas em 1993 é que foi sintetizado pela primeira vez, por Iijima juntamente com Donald Bethune [2, 3] e colaboradores da IBM do Centro de Pesquisas Almaden nos USA um nanotubo de parede única (SWNT), com o uso de catalizadores metálicos. Os SWNTs representaram uma grande evolução em relação aos nanotubos de multicamadas, sugerindo especulações tecnológicas e possibilidades de investigações teóricas, sendo estes materiais mais puros mais uniformes e com diâmetros menores, em torno de 1nm.

Inicialmente, apenas pequenas quantidades de SWNT podiam ser produzidas. Um exemplo do avanço na sintetização em grande escala é o trabalho de Smalley e colaboradores [4], que usaram catalisadores metálicos numa técnica de vaporização à laser, que consiste em pulsos de laser que elevam a temperatura do material até

3000⁰C e induzem a evaporação de uma mistura de carbono com metais de transição (como Co ou Ni). Um fluxo de gás de argônio leva o material evaporado a um coletor resfriado de cobre onde os nanotubos de carbono, entre outras nanopartículas, se fixam. Ultimamente entre 70% à 90% do material primário de carbono é convertido em SWNTs. Esta técnica sintetiza *bundles* de SWNTs, onde os tubos são mantidos próximos a uma distância de 3.15 Å, devido à força intertubular fraca de van der Walls. Usando esta técnica consegue-se produzir nanotubos de carbono de uma única camada com porcentagens bem maiores que as obtidas anteriormente.

Catherine Journet e seus colegas [5] da Universidade de Montpellier, também obtiveram nanotubos de uma única camada, porém, utilizaram a técnica de descarga em arco. A técnica de descarga em arco é um método simples para gerar nanotubos de carbono a altas temperaturas. Dois eletrodos de carbono misturados com nanopartículas de metal de transição são colocados a uma distância de milímetros. Uma voltagem entre os eletrodos em torno de 20 V e uma corrente alternada da ordem de 100 A gera uma descarga de arco que converte o carbono em um plasma com temperaturas maiores que 3000⁰C. O carbono começa a se depositar no cátodo (-) gerando um decréscimo de carbono no ânodo (+). Outras nanopartículas crescem junto com os tubos, tais como fulerenos e carbonos amorfos, e somente cerca de 20% do material primário é convertido em nanotubos.

Um desenvolvimento mais recente é a técnica de deposição química a vapor (CVD). Num forno a altas temperaturas (maiores que 1000⁰C), um gás orgânico é decomposto sobre um substrato coberto por nanopartículas de metais de transição agindo como catalizadores. Esta técnica funciona muito bem para o crescimento de nanotubos em grande escala permitindo o crescimento sobre pontos específicos em *chips* microfabricados.

1.1 Estrutura Atômica do Nanotubo de Carbono

O carbono é um elemento que possui propriedades especiais sendo capaz de ligar-se com outros átomos de carbono e com outros elementos da tabela periódica formando diversas combinações. Além do carbono participar da composição dos mais variados compostos orgânicos, pode, quando puro, aparecer em diversas formas alotrópicas, cristalinas ou amorfas. As formas alotrópicas cristalinas são: diamante, grafite e os cristais C_{60} , e entre as formas amorfas podemos citar: fibras de carbono, carbono vítreo, carbono amorfo, fuligem, carvão entre outros.

As propriedades das diversas formas alotrópicas do carbono dependem basicamente da configuração eletrônica em que se encontram seus átomos, ou seja, dependem do tipo de hibridização dos átomos de carbono.

1.1.1 Hibridização do carbono

Materiais a base de carbono são diversificados, pois o carbono pode ter as mais possíveis configurações eletrônicas devido à hibridização de seus orbitais atômicos. O carbono é o sexto elemento da tabela periódica, encontra-se no topo da coluna IV e têm seis elétrons ocupando os orbitais $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$. Os dois elétrons da primeira camada, chamados elétrons do núcleo, formam o orbital esférico $1s^2$, normalmente estes dois elétrons não afetam as propriedades do estado sólido e serão desprezados. Os outros quatro elétrons são chamados elétrons de valência, estes ocupam os orbitais $2s$ e $2p$, com uma separação de energia entre estes dois níveis pequena comparada com a energia de ligação. As funções de onda eletrônicas $2s$ e $2p$ podem então se misturar facilmente otimizando a energia de ligação do átomo de carbono com seus vizinhos. A mistura de um orbital $2s$ com um ou mais orbitais $2p^n$ é chamada de

hibridização sp^n . O que diferencia o carbono dos outros elementos é que todas as três possíveis hibridizações sp , sp^2 e sp^3 aparecem igualmente na natureza.

Tratando como exemplo a hibridização sp^2 , onde o orbital $2s$ se mistura com dois orbitais $2p$, sendo por exemplo $2p_x$ e $2p_y$. Os três orbitais hibridizados chamam-se ligações σ ou elétrons σ e formam ligações normalmente trigonais [no plano (x,y)] com os átomos primeiros vizinhos. O quarto elétron, chamado de elétron π forma um ligação fraca perpendicular ao plano (x,y) e é responsável pela maioria dos efeitos de condução eletrônica. Numa hibridização geral sp^n sempre temos $4 - (n + 1)$ elétrons livres π , enquanto $n+1$ elétrons pertencem ao orbital hibridizado σ . Na mesma molécula podem ocorrer várias hibridizações diferentes, gerando a possibilidade de diferentes coordenações. As direções de três das quatro funções de onda são determinadas livremente enquanto a quarta direção é determinada sob a condição de ortonormalização, o que produz a possibilidade de formar anéis de carbono na forma de pentágonos ou heptágonos (em vez de hexágonos na rede regular) [6].

1.1.2 Estrutura Cristalográfica do nanotubo de carbono

Até a década de 80 eram conhecidas apenas duas estruturas compostas somente por átomos de carbono, o grafite e o diamante. O grafite é um semi-metal que em condições ambientes é a forma do carbono mais estável e abundante encontrada na natureza. Este material apresenta uma estrutura planar (bidimensional), com os planos fracamente interagentes entre si através de ligações π , enquanto que as ligações trigonais são caracterizadas por uma hibridização sp^2 . A altas pressões e temperaturas ocorre a transição de fase do grafite para o diamante, este apresenta uma estrutura tridimensional sendo que os átomos de carbono ligam-se formando

tetraedros através de hibridizações sp^3 .

Os nanotubos representam uma estrutura formada por átomos de carbono radicalmente diferente destas duas. Um nanotubo de carbono de parede única pode ser descrito como uma folha de grafeno enrolada numa forma cilíndrica, de maneira que a estrutura pode ser considerada unidimensional com simetria axial. Em geral, o tubo exibe uma forma espiral, denominada quiralidade. A quiralidade, os vetores e grandezas importantes podem ser derivados a partir de um único vetor, chamado vetor quiral. Na Fig. 1.2 mostramos uma folha de grafeno.

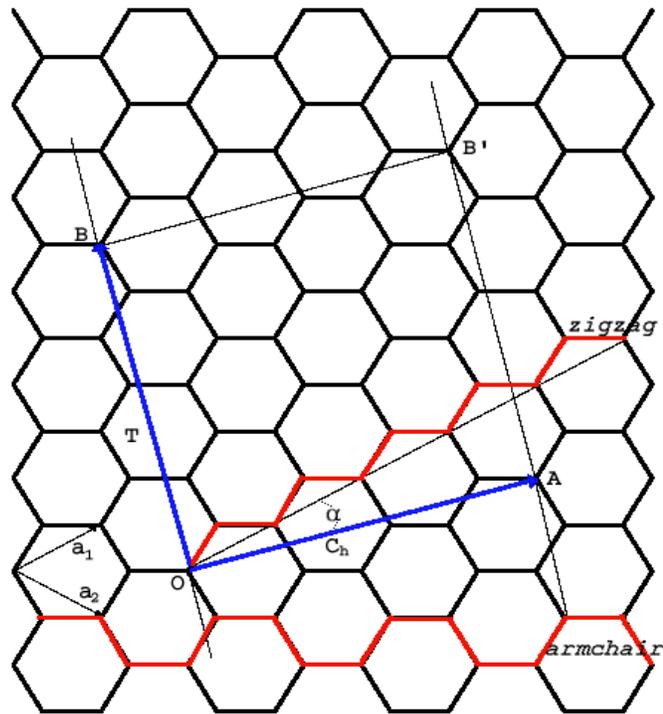


Figura 1.2: Rede hexagonal não enrolada de um nanotubo de carbono.

Vetor quiral (n,m)

Podemos definir o vetor quiral \vec{OA} que descreve a circunferência do tubo como

sendo

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

onde n e m são os números inteiros e \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores unitários da rede hexagonal. O nanotubo de carbono é enrolado de tal forma que os pontos cristalográficos equivalentes O e A e o par B e B' coincidam. O vetor \vec{OB} descreve a direção do eixo do tubo, chamado de vetor de translação \vec{T} . O comprimento da ligação C-C no tubo é aproximadamente 1.42 Å com pequenas alterações ao longo do eixo z ou perpendicular a este eixo devido aos efeitos de curvatura.

O tubo também pode ser definido através do diâmetro e do ângulo quiral α , definido entre o vetor primitivo \vec{a}_1 e o vetor quiral \vec{C}_h indicado na Fig. 1.2. Da Fig. 1.2 e usando a não-ortogonalidade dos vetores primitivos, obtemos

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

e o diâmetro do tubo d_t através do comprimento da circunferência

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \cdot \frac{a}{\pi} \quad (1.3)$$

onde a é a constante de rede que é dada por 2.46 Å. A forma de enrolar o tubo é arbitrária, mas podemos distinguir duas configurações mais simétricas, os tubos aquirais como os *armchair*, definidos pelo vetor quiral (n,n) ou $\alpha = 30^\circ$ e os *zigzag*, definidos por $(n,0)$ ou $\alpha = 0^\circ$. Ambos apresentam um plano de simetria perpendicular ao eixo do tubo. Na Fig. 1.3 são mostrados os tubos aquirais em (a) um *armchair*(6,6) em (b) um *zigzag*(6,0) e em (c) um tubo quiral ou misto (6,3).

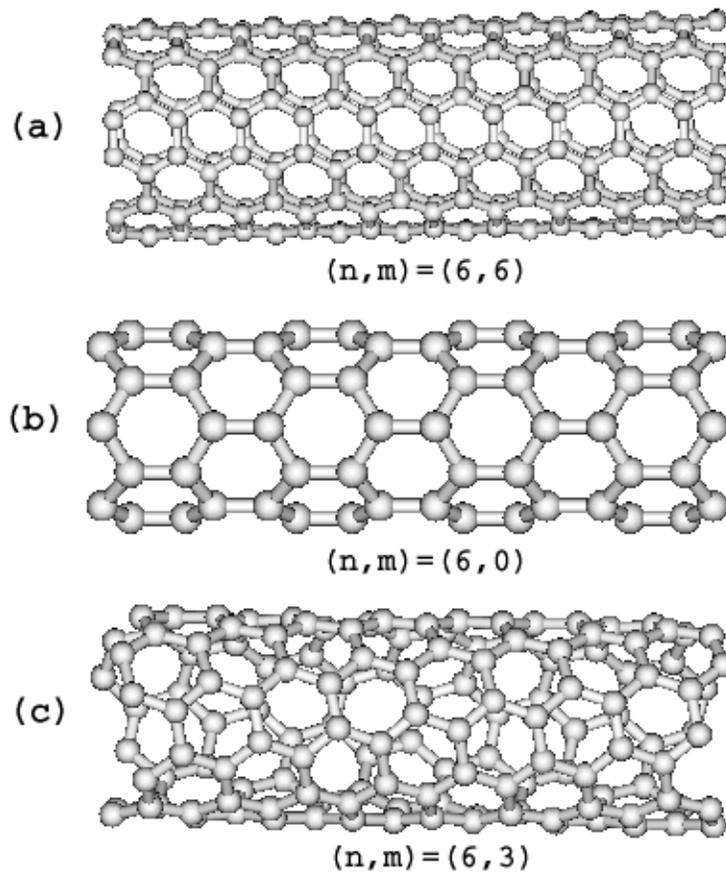


Figura 1.3: (a) nanotubo *armchair* $(6,6)$, (b) nanotubo *zigzag* $(6,0)$ e (c) nanotubo *misto* $(6,3)$.

A helicidade dos nanotubos de carbono dependem da forma de como é cortado o plano do grafeno. Se o plano for cortado ao longo da horizontal obtemos nanotubos do tipo *zigzag*, que possuem características semicondutoras. Se o plano for cortado ao longo da diagonal obtemos nanotubos do tipo *armchair*, que apresentam características metálicas. Porém, se o plano do grafeno for cortado sob qualquer outra orientação, que não sejam as anteriores, temos nanotubos do tipo misto ou quiral com $n \neq m$. Neste caso, se $n - m = 3i$, onde i é um inteiro, estes tubos apresentarão gap nulo e todos os outros serão semicondutores.

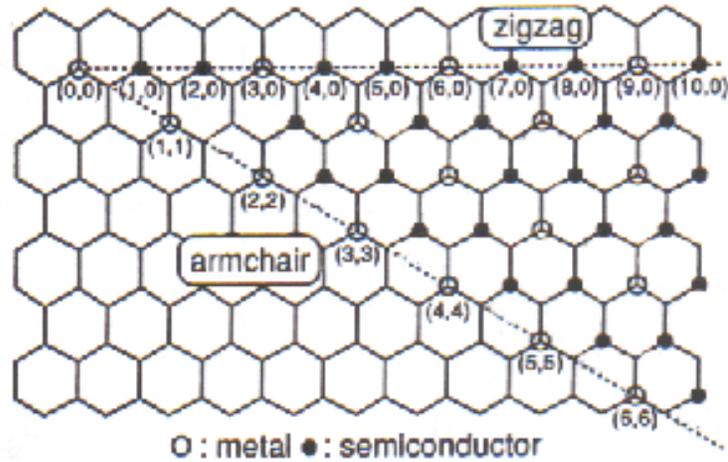


Figura 1.4: *Folha de grafeno [6].*

1.2 Algumas Propriedades dos Nanotubos

Levando em conta as propriedades mecânicas, os nanotubos de carbono estão entre os materiais mais flexíveis e resistentes conhecidos na natureza. Eles resistem a tensões bem maiores do que as aplicadas ao aço, isto ocorre devido a sua geometria hexagonal, as fortes ligações carbono-carbono e o módulo de Young, que é da ordem de 1.25 TPa [7, 8].

Para estudarmos as características especiais dos nanotubos, iniciaremos descrevendo a estrutura do grafite, que é um sólido em três dimensões que se cristaliza em uma rede hexagonal de átomos de carbono. A distância entre átomos primeiros vizinhos num plano é $a_{C-C}=1.42 \text{ \AA}$ que é menor que a separação interplanar 3.35 \AA . Desta forma pode-se considerar o grafite composto basicamente de folhas de grafeno no plano (x,y) com pouca interação entre elas. Na Fig. 1.5 mostramos uma célula unitária da rede de Bravais ou célula de Wigner-Seitz e a correspondente rede recíproca (primeira zona de Brillouin) de uma folha de grafeno.

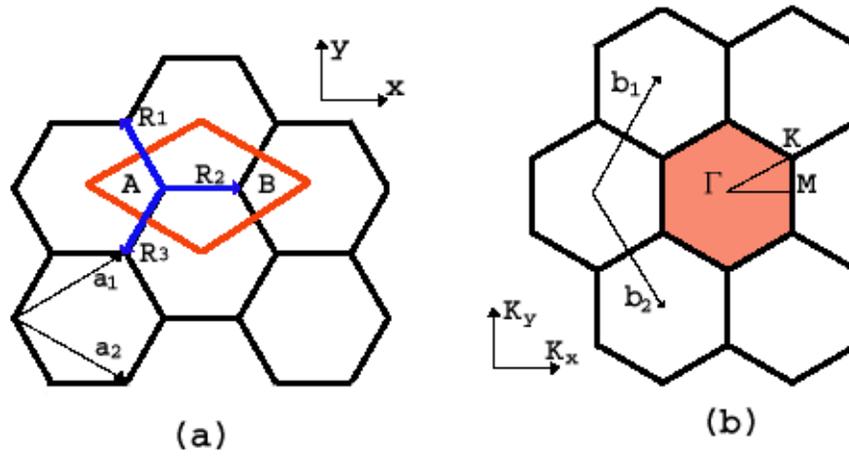


Figura 1.5: Rede hexagonal, vetores primitivos e célula unitária (a) no espaço real e (b) no espaço recíproco.

Na Fig. 1.5 (a) a célula unitária e Fig. 1.5 (b) a zona de Brillouin do grafeno bidimensional são mostrados como um losango e um hexágono, respectivamente, onde \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores primitivos da rede de Bravais no espaço real enquanto \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores primitivos da rede recíproca. Nas coordenadas x, y mostradas na Fig. 1.5, os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 geram a rede inteira levando em conta uma base formada por dois átomos de carbono não equivalentes A e B e podem ser expressos como:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2} \right), \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2} \right), \quad (1.4)$$

onde $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 1.42 \text{ \AA} \times \sqrt{3} = 2.46 \text{ \AA}$ é a constante de rede do grafeno. Correspondentemente os vetores primitivos \vec{b}_1 e \vec{b}_2 da rede recíproca (espaço \vec{K}) são dados por:

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

com uma constante de rede do espaço recíproco de $\frac{4\pi}{\sqrt{3}a}$. A direção dos vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 da rede recíproca sofrem uma rotação de 90° em relação aos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 da rede hexagonal do espaço real, como indica a Fig. 1.5. Na primeira zona de Brillouin,

mostrada em hexágonos na Fig. 1.5 (b), os pontos de mais alta simetria são dados por Γ , K e M que são o centro, o vértice e o centro da aresta do hexágono, respectivamente. A simetria destes pontos irão influenciar nas propriedades eletrônicas dos nanotubos que são construídos por folhas de grafeno enroladas.

Algumas propriedades dos nanotubos são altamente dependentes da presença de outros materiais adsorvidos na superfície ou no espaço intertubular. Collins e colaboradores [9] mostraram que um tubo semicondutor pode se transformar num tubo metálico em concentrações pequenas de oxigênio e sugeriram que esse efeito pode servir para a fabricação de um sensor químico.

Outras propostas interessantes abrangem o armazenamento de outras moléculas no interior dos nanotubos de carbono. Tubos com diâmetros em torno de 2nm são ideais para um armazenamento de hidrogênio numa densidade suficiente para fabricar uma célula de combustível capaz de propulsionar um veículo [10].

1.3 Microscopia de Tunelamento e de Força Atômica

Microscópios que usam um feixe de elétrons ao invés de luz visível são responsáveis pelo rápido avanço na nanociência. Esses microscópios permitiram pela primeira vez visualizar um átomo isolado numa superfície e a manipulação átomo a átomo. Os microscópios eletrônicos de varredura (SEM) estudam a parte refletida do feixe, enquanto que os microscópios eletrônicos de transmissão (TEM) estudam a parte transmitida do feixe de elétrons.

A ponta de um microscópio de tunelamento eletrônico (STM) é colocada a uma distância de poucos ângstrons da superfície condutora, de tal modo que a função de onda de ambos se sobreponham. Em seguida, uma pequena voltagem é aplicada permitindo uma probabilidade finita de tunelamento no vácuo entre a ponta e o subs-trato. A ponta do microscópio está ligada a um tubo piezoelétrico que, ao receber uma voltagem, deforma-se modificando a posição da ponta. Quando a ponta passa pela superfície a distância ponta-superfície varia e a corrente de tunelamento e o movimento piezoelétrico fornecem a topologia da amostra. É possível determinar o diâmetro através da altura do tubo (que é sujeito a várias incertezas tais como interação tubo-substrato ou tubo ponta), do padrão de difração de elétrons [11, 12], no espectro Raman, reforçando o microscópio com um mapeamento de espectroscopia [13], ou do *gap* de energia da densidade de estados. A corrente de tunelamento é proporcional à densidade eletrônica local na energia de Fermi do nanotubo. O vácuo entre a ponta e o tubo formam uma barreira conveniente para permitir o fluxo de corrente I , enquanto a voltagem V é varrida. Pode ser demonstrado, que a densidade de estados local é proporcional a condutância diferencial (dI/dV). Para evitar dependências da voltagem é freqüente o uso da condutância diferencial normalizada $(dI/dV)/(I/V)$ [14]. Muitas das previsões teóricas sobre como o *gap* de energia varia

nos nanotubos semicondutores ou para os valores da densidade de estados finita na energia de Fermi para os nanotubos metálicos tornaram-se válidas com o uso de STM [15].

O microscópio de força atômica (AFM) também é importante pois a variação de altura da ponta sensora permite que a superfície da amostra seja reconstruída. Uma grande vantagem do AFM é que as amostras não condutoras também podem ser medidas e nanotubos de carbono podem ser manipulados e arranjados no substrato.

O uso de nanotubos de carbono como ponta de microscópios de tunelamento é uma aplicação muito importante, ou seja, o uso dos nanotubos aumentam o poder de resolução do sistema para poucos nanômetros e fornecem uma ponte altamente rígida e bem definida devido a estrutura simples do nanotubo de carbono. Além do mais a vida média de pontas de nanotubo de carbono é maior do que a dos materiais utilizados convencionalmente, pois pressionando a ponta do nanotubo de carbono no substrato, ela dobra antes de danificar-se. No processo de fabricação, elas são coladas numa ponta convencional a partir de forças de interação de van der Waals [16]. Outra maneira de produzir pontas de AFM é crescer um nanotubo de carbono, via deposição a vapor, diretamente em uma ponta de silicone e depois cortar o tubo usando uma descarga num comprimento em torno de 30 nm a 100 nm para torná-los mais rígidos, como mostrado na Fig. 1.6.

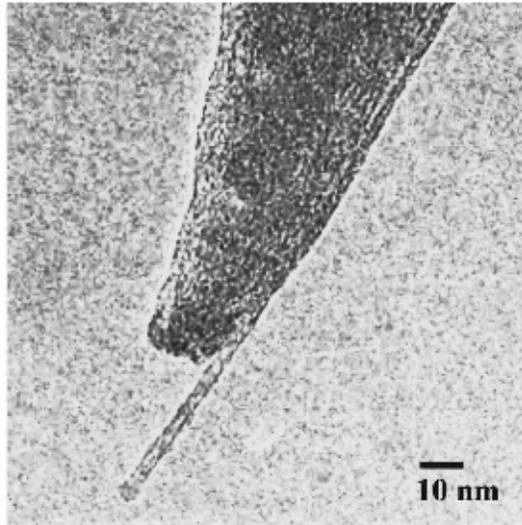


Figura 1.6: *Imagem de TEM de um nanotubo de carbono sintetizado na ponta de silicone de um AFM [17].*

1.4 Aplicações

Em termos de aplicações dos nanotubos é difícil imaginar uma área de atividade humana que não poderia ser no futuro afetada pela tecnologia decorrente desses materiais. Em quantidades macroscópicas os nanotubos poderiam ser utilizados para construções de fios longos, resistentes e ultra-leves. Uma aplicação interessante seria utilizá-los como nanocanudos, usados por exemplo na penetração de estruturas celulares em sondagens químicas.

Muitos trabalhos teóricos e experimentais têm sido desenvolvidos com interesse em produzir dispositivos eletrônicos a base de nanotubos de carbono. Por este motivo têm sido estudadas diversas maneiras de modificar as propriedades eletrônicas dos SWNTs através de deformações mecânicas. A importância deste estudo deve-se ao fato de que as deformações mecânicas abrem a possibilidade de alterar as propriedades de condutância dos nanotubos tendo aplicações diretas em dispositivos

eletrônicos.

Além dessas aplicações os nanotubos podem ser usados como sensores químicos, pois eles detectam pela adsorção pequenas quantidades de moléculas gasosas com grande sensibilidade a temperaturas ambientes. A seguir trataremos detalhadamente outras aplicações dos nanotubos:

Dispositivos emissores de campo

Há uma grande procura por materiais que possuam propriedades de emissão de campo e que sejam duráveis e baratos. Até o momento os filmes de nanotubos de carbono são os materiais que melhor se ajustam a estas condições. Isto tem estimulado muitas companhias incluindo a Samsung na Coréia, Noritake e Eletrônica Ise no Japão a realizarem várias tentativas de fabricação de dispositivos baseados em nanotubos. O primeiro dispositivo no mercado baseado em nanotubos de multicamadas deverá ser a lâmpada que opera num princípio de emissão de campo. Yahachi Saito e colaboradores da Universidade de Mie no Japão [18] demonstraram recentemente um protótipo dessa lâmpada. Um campo elétrico extrai elétrons do filme e acelera-os contra uma tela fosforescente que é iluminada. O grande interesse dessa tecnologia esta na eficiência da lâmpada, pois esta não necessita que o filamento seja aquecido. Além disso, a lâmpada pode ser ligada e desligada instantaneamente. Os filmes de nanotubos emissores são duráveis comparados com outros campos emissores, além disso eles podem operar sob condições fracas de vácuo. Propriedades vantajosas dos nanotubos abrirão portas para possíveis aplicações em grande escala. O *display* de vídeo de tela plana é o projeto de maior desafio pois ele requer um grande número de elementos emissores de campo que iluminam a tela do vídeo.

Nanotubos condutores

As propriedades de condutância dos nanotubos podem ser medidas usando um tubo e anexando a ele eletrodos metálicos. Os eletrodos podem ser conectados a um único tubo ou a vários tubos, isto é feito usando litografia por feixe de elétrons. Os tubos podem ser conectados aos eletrodos de várias maneiras. Uma delas é depositar o tubo sobre um substrato, localizando-o por microscopia de varredura eletrônica ou microscopia de força atômica e usando litografia para fixar os tubos. Estas técnicas estão sendo desenvolvidas para fabricar dispositivos.

Quando a condutância do tubo é medida como função da voltagem de *gate*, dois tipos de comportamentos são observados, correspondendo a tubos metálicos e semicondutores. Os primeiros estudos sobre o comportamento dos nanotubos metálicos e semicondutores iniciaram em 1997 e a partir daí foram realizadas medidas das propriedades em dispositivos similares. Atualmente as maiores universidades e laboratórios industriais, tais com o a IBM, possuem pelo menos um grupo estudando os nanotubos de carbono.

Armazenamento de energia

Grafites, fibras de carbono e compostos de carbono vem sendo utilizados por décadas na construção de células solares, baterias e outras aplicações eletroquímicas [19]. Vários experimentos têm mostrado que a cinética de transferência dos elétrons é muito mais rápida nos nanotubos do que em eletrodos de carbono convencionais. Microeletrodos feitos de nanotubos têm sido construídos e usados em reações bioeletroquímicas.

Como podemos perceber as aplicações de nanotubos são muitas e todas devem

causar um grande impacto quando implementados.

Conclusões desta introdução

No processo de crescimento dos nanotubos muitos defeitos (principalmente impurezas) podem ocorrer. Apesar de técnicas de purificações de nanotubos existirem, uma pequena quantidade destes defeitos permanecem. Dentre os defeitos vacâncias podem estar presentes. Vacâncias também podem ser criadas por processos de bombardeamento de íons e elétrons ou serem induzidas devido a pressão de uma ponteira de AFM sobre os nanotubos. Um estudo sistemático sobre o processo de vacância induzida nestes nanotubos não é encontrado na literatura. Por conta disto a proposta desta dissertação é utilizar técnicas de primeiros princípios para realizarmos este estudo. No decorrer desta dissertação , apresentaremos a metodologia utilizada no Capítulo 2, resultados dos cálculos para a vacância simples no Capítulo 3 e resultados obtidos para vacância induzida no Capítulo 4. As conclusões obtidas com este estudo e uma descrição das perspectivas futuras neste trabalho são apresentados no Capítulo final.

Capítulo 2

Metodologia

Uma das grandes preocupações dos físicos é explicar, a partir da mecânica quântica, as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dos sólidos conhecendo-se somente os átomos componentes do sistema bem como sua disposição numa rede cristalina. Para isso é necessário resolver a equação de Schrödinger para sistemas eletrônicos com mais de um elétron, entretanto estas soluções analíticas exatas são impraticáveis. Uma solução para este problema é usar a densidade eletrônica como objeto fundamental, método este proposto por Hohenberg e Kohn em 1964 [20] conhecido como Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Para a formulação da DFT, tal como a conhecemos hoje, trabalhos anteriores foram decisivos, como as publicações independentes de Thomas (1927) e Fermi (1928) que ficaram conhecidas como aproximação de Thomas- Fermi [21].

Em nosso trabalho utilizamos:

i) A aproximação de Born-Oppenheimer, que permite desacoplar o movimento dos núcleos e dos elétrons, sendo que o movimento dos núcleos atômicos e os elétrons das camadas internas que constituem o que chamamos usualmente de caroço atômico, são tratados posteriormente de maneira clássica;

- ii) A DFT, para modelar a interação elétron-elétron;
- iii) As funções base, para podermos aproximar as verdadeiras autofunções do hamiltoniano;
- iv) O pseudopotencial, que substitui os potenciais dos elétrons do caroço;
- v) O Código computacional SIESTA, que resolve as equações de Kohn-Sham de forma autoconsistente. As equações de Kohn-Sham são usadas para encontrar os orbitais de Kohn-Sham a densidade e as demais propriedades do sistema assim como a energia e o potencial.

Usamos supercélulas, para a simulação de sistemas periódicos.

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

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A equação de Schrödinger de todas as partículas (elétrons e núcleos) a ser resolvida tem a forma:

$$H(\vec{r}, \vec{R})\phi(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon\phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.1)$$

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

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

onde $T_e(\vec{r})$ é a energia cinética dos elétrons, $T_N(\vec{R})$ é a energia cinética dos núcleos, $V_{NN}(\vec{R})$ é o potencial de interação núcleo-núcleo, $V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R})$ é o potencial de interação núcleo-elétron (atrativo) e $V_{ee}(\vec{r})$ é o potencial de interação elétron-elétron.

Usando a aproximação de Born-Oppenheimer considera-se que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons. Conseqüentemente os elétrons são mais velozes que os núcleos. Com isso podemos considerar que o problema inicial de muitos corpos se reduz a resolver a dinâmica dos elétrons supondo que as posições dos núcleos não sejam mais parâmetros do hamiltoniano. Então, com a aproximação de Born-Oppenheimer, a equação de Schrödinger é reescrita da seguinte forma:

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

sendo H_{el} o hamiltoniano eletrônico do sistema. Embora esta aproximação seja de grande utilidade a equação acima não pode tampouco ser resolvida analiticamente (numericamente). Outras aproximações são necessárias.

2.2 Teoria do Funcional da Densidade

O método DFT tem sido considerado como sendo o mais bem sucedido entre os métodos *ab initio* (primeiros princípios) na física do estado sólido devido à alta eficiência computacional e aos bons resultados fornecidos. Devido à importância deste método, Walter Kohn [22], um dos criadores do método, recebeu o prêmio Nobel em química no ano de 1998.

Diferentemente do método Hartree-Fock, que começa com a descrição individual dos elétrons interagindo com o núcleo e com todos os outros elétrons do sistema, a DFT considera o sistema total de elétrons. Além disso, dentro da DFT, todos os aspectos da estrutura eletrônica do sistema de elétrons interagindo com um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ (potencial de interação núcleo-elétron) são completamente determinados pela densidade de carga eletrônica $\rho(\vec{r})$.

A energia total do sistema é dada através da energia cinética, da energia coulomb-

biana devido às interações entre todas as partículas com cargas no sistema e de um termo de energia *exchange*-correlação que representa a interação de muitos corpos. É importante notar que a DFT original é uma teoria válida somente para o estado fundamental. A DFT tem sido generalizada e aplicada para estados excitados e para potenciais dependentes do tempo, além disso, a DFT tem sido estendida para sistemas com spin polarizado e sólidos magnéticos. Podemos implementar a DFT com o uso de funções com base localizadas e delocalizadas.

Na DFT a densidade eletrônica total é analisada dentro da densidade de um elétron, a qual é construída a partir de funções de onda deste elétron.

2.2.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

A DFT baseia-se em dois teoremas propostos em 1964 por Hohenberg e Kohn (HK). Para descrevermos estes teoremas consideramos um sistema com N partículas e escrevemos o hamiltoniano na forma geral:

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

Deste hamiltoniano, concluímos que N e $V_{ext}(\vec{r})$ determinam todas as propriedades do sistema para o estado fundamental, onde N e a densidade $\rho(\vec{r})$ estão relacionadas através da condição de normalização:

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

Ao invés de usar N (número de elétrons) e $V_{ext}(\vec{r})$, o primeiro teorema de HK impõe o uso da densidade $\rho(\vec{r})$ como uma variável básica. Temos então:

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

De acordo com o primeiro Teorema de HK existe uma única densidade que determina o potencial externo. Assim $\rho(\vec{r})$ determina N , $V_{ext}(\vec{r})$ e todas as propriedades

do estado fundamental, como por exemplo a energia cinética $T[\rho]$, a energia potencial $V[\rho]$ e a energia total $E[\rho]$, que é chamada funcional da densidade de carga ou funcional da energia, dada por:

$$E[\rho] = V_{ext}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (2.6)$$

Podemos agrupar em um único termo $T[\rho]$ e $V_{ee}[\rho]$ que será chamada de funcional de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$. Reescrevendo novamente a equação (2.6) temos:

$$E[\rho] = V_{ext}[\rho] + F_{HK}[\rho], \quad (2.7)$$

onde o F_{HK} depende somente da densidade, ou seja, é independente do potencial externo.

O segundo teorema de HK baseia-se no princípio variacional da energia, sendo escrito como:

Teorema 2: *O valor mínimo do funcional da energia é a energia do estado fundamental e a densidade com a qual se obtém esse mínimo é a densidade exata de uma partícula no estado fundamental.*

Assim podemos ressaltar que estes dois teoremas nos garantem que encontrada a densidade de carga as principais propriedades do sistema estarão descritas. A densidade de carga é determinada resolvendo-se as equações de Kohn-Sham que serão descritas a seguir.

2.2.2 As Equações de Kohn-Sham

Como consequência dos dois teoremas de Hohenberg e Kohn obtemos a energia eletrônica do estado fundamental minimizando o funcional da energia $E[\rho]$ em relação à densidade com o número de partículas constante. Assumindo a diferenciabilidade de $E[\rho]$, a densidade no estado fundamental deve satisfazer a seguinte

equação:

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\} = 0. \quad (2.8)$$

Agora calculando o diferencial de $E[\rho]$ da equação (2.8) temos:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.9)$$

onde μ é o p arametro de Lagrange que associado com a restri ao da densidade produz o número total de elétrons N . A quantidade μ também   conhecida como o potencial químico.

Se conhecermos a forma correta de $F_{HK}[\rho]$, a equa ao (2.8) deverá ser uma equa ao exata para a densidade do estado fundamental. Entretanto $F_{HK}[\rho]$   definido independente do potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, desta maneira, podemos ter uma forma explícita (aproximada ou exata) para $F_{HK}[\rho]$, assim as implementa oes exatas para a DFT podem tornar-se mais complicadas pois dependem da forma do funcional $F_{HK}[\rho]$.

Para o caso dos elétrons não interagentes $F_{HK}[\rho] = T[\rho]$ onde $T[\rho]$   a energia cinética do elétron, mas o funcional $T[\rho]$ não   conhecido. Desta forma, $E[\rho]$   escrita como a soma de uma contribui ao cinética e uma contribui ao do potencial externo, dada por:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.10)$$

O estado fundamental do sistema pode ser descrito como um determinante de Slater com spin-orbitais satisfazendo a equa ao de Schr dinger para uma única partícula:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(\vec{r}) \right] \psi_m(\vec{r}) = \varepsilon_m \psi_m(\vec{r}). \quad (2.11)$$

Em 1965 Kohn e Sham [23] propuseram uma maneira prática para complementar as idéias expostas nos teoremas de Hohenberg e Kohn. A idéia fundamental consiste em representar a densidade de carga através da soma dos quadrados dos módulos

das funções de onda de uma partícula:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{m=1}^{ocup} |\psi_m(\vec{r})|^2 \quad (2.12)$$

onde $\psi_m(\vec{r})$ é o spin-orbital. Então, para o estado fundamental temos:

$$\sum_{m=1}^{ocup} \varepsilon_m = T[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.13)$$

Agora o próximo passo é reescrever $E[\rho]$ para um sistema de elétrons interagentes.

Neste caso $E[\rho]$ é dado por:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \\ &+ \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho], \end{aligned} \quad (2.14)$$

onde o último termo é a energia de *exchange*-correlação que depende da densidade $\rho(\vec{r})$.

Variando a equação (2.14) em relação à densidade obtemos o potencial químico:

$$\mu = \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \int \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}(\vec{r}). \quad (2.15)$$

Esta equação é equivalente a forma da equação (2.9), onde a única diferença é que o potencial é substituído pelo potencial efetivo V_{ef} :

$$V_{ef} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \int \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (2.16)$$

Este potencial V_{ef} também pode ser escrito na forma:

$$V_{ef} = V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) \quad (2.17)$$

onde:

$$V_{Hartree}(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (2.18)$$

e

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.19)$$

Comparando com a equação (2.11) temos:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_m(\vec{r}) = \varepsilon_m \psi_m(\vec{r}) \quad (2.20)$$

sendo que:

$$\sum_{m=1}^{ocup} \varepsilon_m = T[\rho] + \int V_{ef}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.21)$$

Substituindo a equação (2.17) na equação (2.14) temos:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + \int [V_{ef}(\vec{r}) - V_{Hartree}(\vec{r}) - V_{xc}(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d(\vec{r}) \\ &+ \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] \end{aligned} \quad (2.22)$$

e levando em conta a equação (2.21) encontramos o funcional da energia total:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \sum_{m=1}^{ocup} \varepsilon_m - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &- \int V_{xc}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[\rho]. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Sendo assim, o procedimento usando o funcional da densidade pode ser assumido pelo uso das equações (2.12), (2.16), (2.20), (2.23) que foram primeiramente derivadas por Kohn e Sham. A equação (2.20) para $\psi_m(\vec{r})$, chamada equação de Kohn-Sham, é uma equação do tipo de Schrödinger.

A forma exata da energia de *exchange*-correlação ($E_{xc}[\rho]$) não é conhecida, mas sabemos que é simplesmente um funcional da densidade.

Através deste procedimento sabemos que, separando o funcional da energia de acordo com a equação (2.14), o termo $E_{xc}[\rho]$ é independente do potencial externo e os orbitais de Kohn-Sham usados na DFT são um conjunto de orbitais não interagentes designados para dar a densidade exata.

2.2.3 Termo de *Exchange*-correlação e Aproximação da Densidade Local (LDA)

A forma mais simples de obtermos o termo de *exchange*-correlação $E_{xc}[\rho]$ é usarmos a aproximação LDA [24]. Neste caso a densidade de carga varia suavemente e podemos descrever $E_{xc}[\rho]$ como:

$$E_{xc}[\rho] = \int e_{xc}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.24)$$

onde e_{xc} é a energia de *exchange*-correlação por partícula para um gás de elétrons homogêneo de densidade ρ [23].

A parte de *exchange* é dada em unidades atômicas por:

$$e_x[\rho] = -\frac{0.458}{r_s} \quad (2.25)$$

onde r_s é o raio de uma esfera contendo um elétron, dado pela expressão $\frac{4\pi}{3}r_s^3 = \rho^{-1}$.

Já a parte de correlação foi primeiramente estimada por E. P. Wigner em 1938:

$$e_c[\rho] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8}. \quad (2.26)$$

As estimativas mais recentes e confiáveis para a parte de correlação foram dadas por D. M. Ceperley em 1978 e Ceperley e Alder em 1980 [24].

A LDA fornece bons resultados para sistemas de muitos corpos, incluindo metais, metais de transição e também moléculas orgânicas e inorgânicas, principalmente na descrição de propriedades estruturais.

2.3 Funções Base

Uma maneira de aumentarmos a eficiência computacional no estudo de sistemas complexos é desenvolvermos métodos que utilizam o escalonamento linear. Nestes métodos é fundamental que tenhamos funções de bases localizadas e, além disso, é necessário levarmos em conta dois aspectos importantes: o número de funções de base por átomo e o tamanho da região de localização destas funções.

As funções base mais conhecidas são as ondas planas e os orbitais tipo gaussianos. Para sistemas cristalinos a função base mais utilizada tem sido as ondas planas que reproduzem as condições periódicas de contorno usadas em cálculos de estrutura eletrônica. Entretanto, estas funções de onda apresentam uma grande desvantagem, pois é necessário um grande número de ondas planas para descrever a maioria dos átomos na natureza, isto implica em um grande custo computacional.

Para as funções bases do tipo gaussianas a grande vantagem consiste na eficiência e aplicabilidade para todos os elementos da tabela periódica. A desvantagem é a falta de sistemática para a convergência.

Já as funções base do tipo orbitais atômicos numéricos são mais flexíveis que os orbitais do tipo gaussianos. Na literatura é possível encontrarmos diferentes propostas sobre sua origem. Para obtermos orbitais atômicos numéricos utilizamos a equação de Schrödinger para os pseudoátomos isolados, com a mesma aproximação para sólidos ou moléculas (o mesmo tipo de potencial de *exchange*-correlação e o mesmo pseudopotencial). A localização das funções base são asseguradas pela imposição de uma condição de contorno, pela adição de um potencial de confinamento ou pela multiplicação de orbitais de átomos livres por uma função de corte. Desta forma descrevemos três principais características para o conjunto de base de orbitais atômicos: tamanho, alcance e a forma radial.

2.3.1 Base de Orbitais Atômicos: *Single- ζ* (SZ) e *Double- ζ* (DZ)

Segundo a nomenclatura da química quântica, estabelecemos uma hierarquia bem definida dentro das bases de orbitais atômicos, desde a *single- ζ* até *multiple- ζ* com polarização de spin e com orbitais difusos. Com bases menos rigorosas (por exemplo SZ) os cálculos serão rápidos. Com bases mais rigorosas estes demandarão um esforço computacional maior, porém a precisão também será maior.

A base *single- ζ* (SZ) é também conhecida como base mínima pois possui apenas uma função radial por momento angular e somente para aqueles momentos angulares que estão ocupados na valência do átomo isolado. Neste sentido é uma base mínima pois requer um pequeno número de orbitais para descrever os elétrons de um átomo. Com esta base podemos realizar cálculos rápidos em sistemas com um grande número de átomos, assim é possível termos noções gerais acerca das tendências qualitativas das ligações químicas e também uma boa descrição das bandas de valência. Entretanto, essa base é muito rígida para ser usada em outros cálculos que necessitam uma maior flexibilidade, tanto na parte radial quanto na parte angular.

Partindo de uma base SZ, podemos obter uma melhor descrição da parte radial adicionando uma segunda função por momento angular. Desta forma obteremos uma base *double- ζ* (DZ). São propostos muitos esquemas para gerarmos esta segunda função. Na química quântica o esquema de desdobramento da valência (*split valence*) é o mais utilizado: começamos expandindo um orbital atômico em diferentes gaussianas. As gaussianas mais estreitas são usadas para definir o primeiro orbital da (DZ) e as gaussianas mais estendidas descrevem o segundo orbital. Uma outra proposta define a segunda ζ como a derivada da primeira em relação a ocupação.

Uma extensão da idéia do *split valence* para orbitais atômicos numéricos localiza-

dos inicialmente foi desenvolvido por Sankey e Nikleswsky [25] sendo posteriormente utilizado por E. Artacho e colaboradores [26] e tem sido usado com sucesso em uma variedade de sistemas. Neste trabalho utilizamos este conjunto de funções base.

A flexibilidade angular é obtida adicionando-se camadas de altos momentos angulares. Caminhos para gerar essa polarização de orbitais têm sido descritos na literatura para orbitais atômicos numéricos e para gaussianas [27].

2.3.2 Raio de Corte dos Orbitais

O problema é encontrar uma maneira sistemática e eficiente de definir todos os raios de corte das funções de base, sendo que a precisão e a eficiência dos cálculos dependem desses raios. O procedimento consiste então em definir todos os raios em função de um único parâmetro chamado *energy-shift*. O *energy-shift* é o deslocamento de energia que cada orbital experimenta quando confinado à esfera finita. Essa esfera define todos os raios de uma maneira balanceada e permite a convergência sistemática das quantidades físicas para a precisão desejada, ou seja, fazendo um cálculo atômico com uma base numérica os autovalores atômicos deverão ser iguais aos orbitais sem o corte na função base até uma determinada diferença escolhida para o *energy-shift*. Quanto menor for o *energy-shift* mais rigorosa deverá ser a base, portanto mais estendidas serão as funções bases e maior será o raio de corte.

Uma das grandes vantagens de escolhermos orbitais atômicos localizados (orbitais que se anulam acima de um determinado raio de corte) é que as interações estendem-se a um alcance finito de camadas de vizinhos.

Além de encontrarmos uma base precisa de curto alcance, precisamos também considerar o fato de que as funções de onda de valência sejam ortogonais as funções de onda do caroço. No nosso caso usaremos a aproximação de pseudopotenciais para descrever a interação entre os elétrons de valência e os caroços atômicos.

2.4 Pseudopotencial

Os pseudopotenciais foram introduzidos basicamente para simplificar os cálculos em estrutura eletrônica eliminando a necessidade de incluir os estados atômicos do caroço e os potenciais fortes responsáveis para ligá-los.

Na aproximação do pseudopotencial o átomo é separado em duas regiões, uma região mais interna que é delimitada por um raio de corte r_c , que contém os elétrons do caroço, os quais não participam das ligações químicas, e uma região externa que contém os elétrons de valência. Essa aproximação baseia-se no fato de que os elétrons do caroço sofrem pouca influência do ambiente, praticamente preservando a forma atômica. A contribuição das funções de onda dos elétrons do caroço para a ligação química é fazer com que as funções de onda dos elétrons de valência sejam ortogonais aos estados do caroço. Um grande número de pseudopotenciais podem ser construídos levando em consideração essa condição de ortogonalidade.

A maioria dos pseudopotenciais usados em cálculos de estrutura eletrônica são gerados a partir do cálculo da função de onda atômica de todos os elétrons, sendo que a maioria dos pseudopotenciais construídos obedecem quatro condições básicas.

Na primeira condição, as pseudofunções de onda dos elétrons de valência, obtidas a partir do pseudopotencial, não devem possuir nodos pois o potencial é obtido invertendo-se a equação de Schrödinger.

Na segunda, a pseudofunção de onda radial normalizada (ps) com momento angular l deve ser igual para a função de onda radial normalizada para um cálculo envolvendo todos os elétrons (AE) a partir do raio de corte r_c ou convergir rapidamente para este valor

$$R_l^{ps}(\vec{r}) = R_l^{AE}(\vec{r}) \quad \text{para } r > r_c. \quad (2.27)$$

Na terceira, a carga dentro do raio de corte (r_c) deve ser igual para as duas

funções de onda

$$\int_0^{r_c} |R_l^{ps}(\vec{r})|^2 r^2 d\vec{r} = \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(\vec{r})|^2 r^2 d\vec{r}. \quad (2.28)$$

Na última, os autovalores de energia do pseudopotencial e de todos os átomos de valência devem ser iguais

$$\varepsilon_l^{ps} = \varepsilon_l^{AE}. \quad (2.29)$$

Se o pseudopotencial obedecer às quatro condições acima ele é chamado de pseudopotencial de norma conservada e uma transferibilidade será assegurada.

Neste caso, o número de graus de liberdade para o ajuste do pseudopotencial é aumentado melhorando dessa forma a suavização da função de onda. Assim, o pseudopotencial será descrito por um menor número de ondas planas o que é muito importante quando se trata de sistemas maiores.

O pseudopotencial é construído dentro da DFT, assumindo a aproximação da esfera blindada e resolvendo a equação radial de Schrödinger autoconsistentemente

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - V[\rho; \vec{r}] \right] r R_{nl}(\vec{r}) = \varepsilon_{nl} r R_{nl}(\vec{r}), \quad (2.30)$$

onde $V[\rho; \vec{r}]$ é o potencial autoconsistente de um elétron dado por:

$$V[\rho; \vec{r}] = -\frac{Z}{r} + V_{Hartree}[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (2.31)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica para as funções de ondas ocupadas $R_{nl}(\vec{r})$.

A construção do pseudopotencial blindado é feita invertendo-se a equação radial de Schrödinger (2.30):

$$V_{scr,l}^{ps}(\vec{r}) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_l^{ps}(\vec{r})} \frac{d^2}{dr^2} [r R_l^{ps}(\vec{r})]. \quad (2.32)$$

Para evitar um pseudopotencial com uma singularidade na origem, a pseudofunção de onda deve comportar-se com r^l próximo a origem. A condição para

que o pseudopotencial seja contínuo é que a pseudofunção de onda tenha derivadas primeiras e segundas contínuas.

Os efeitos de blindagem dos elétrons de valência dependem do ambiente no qual eles são colocados. Assim, se removermos os efeitos dos elétrons de valência, obteremos um pseudopotencial iônico que independe do ambiente, garantindo desta forma uma boa transferibilidade para o pseudopotencial. Esses efeitos são calculados de forma autoconsistente para determinar a blindagem eletrônica no novo ambiente. Isto é feito subtraindo o potencial de Hartree e o potencial de *exchange*-correlação dos elétrons de valência do potencial blindado, restando o pseudopotencial iônico

$$V_{ion,l}^{ps}(\vec{r}) = V_{scr,l}^{ps}(\vec{r}) - V_{Hartree}^{ps}[\rho] - V_{xc}^{ps}[\rho]. \quad (2.33)$$

Há uma explícita dependência do pseudopotencial iônico com o momento angular da pseudofunção de onda, sendo que cada momento angular l sentirá um potencial diferente, o qual pode ser reescrito como:

$$V_{ion,l}^{ps}(\vec{r}) = V_{ion,local}^{ps}(\vec{r}) + \sum_l V_{nlocal}(\vec{r}) \hat{P}_l \quad (2.34)$$

onde \hat{P}_l é um operador de projeção para o momento angular l .

Separando-se o termo local do termo não local aumentamos a eficiência dos cálculos computacionais. O termo local $V_{ion,local}^{ps}(\vec{r})$ que é de longo alcance pode ser escolhido de forma arbitrária, porém, é vinculado a reproduzir as propriedades de espalhamento atômico.

O termo semi-local é de curto alcance e é escrito da seguinte forma:

$$V_{nlocal,l}(\vec{r}) = V_{ion,l}^{ps}(\vec{r}) - V_{ion,local}^{ps}(\vec{r}) \quad (2.35)$$

O pseudopotencial iônico permanece inalterado durante a autoconsistência, sendo esta aproximação denominada de “aproximação do caroço congelado”.

Na equação (2.34) o pseudopotencial foi separado em dois termos, um termo

local e um segundo termo dependente do momento angular (l) que carrega todas as correções devido à não localidade do pseudopotencial.

Usando o procedimento de Kleinmann e Bylander [28] o potencial semi-local dado na equação (2.35) pode ser transformado em um termo não local:

$$V_{nlocal,l}^{KB}(\vec{r}) = \frac{|V_{nlocal,l}(\vec{r})\phi_l^{ps,O}(\vec{r})\rangle\langle\phi_l^{ps,O}(\vec{r})V_{nlocal,l}(\vec{r})|}{\langle\phi_l^{ps,O}(\vec{r})|V_{nlocal,l}(\vec{r})|\phi_l^{ps,O}(\vec{r})\rangle}, \quad (2.36)$$

onde $\phi_l^{ps,O}(\vec{r})$ é a pseudofunção de onda atômica.

Uma vez obtido o potencial blindado sobre todos os elétrons e a energia ε , a solução da equação radial de Schrödinger é definida pelo valor da função de onda $R(\vec{r})$ a qual deve possuir derivadas contínuas no ponto r_0 que em geral é assumido como sendo o raio de Wigner-Seitz. Desprezando a normalização, a função de onda é então determinada pelas derivadas logarítmicas no ponto r_0

$$\left. \frac{d}{dr} \ln [R_l(\vec{r}, \varepsilon)] \right|_{r=r_0} = \frac{1}{R_l(\vec{r}, \varepsilon)} \left. \frac{dR_l(\vec{r}, \varepsilon)}{dr} \right|_{r=r_0}. \quad (2.37)$$

As funções de todos os elétrons e as pseudofunções são proporcionais, caso os potenciais blindados de todos os elétrons e os pseudopotenciais sejam idênticos fora do raio de corte,

$$\frac{1}{R_l^{ps}(\vec{r}, \varepsilon)} \frac{dR_l^{ps}(\vec{r}, \varepsilon)}{dr} = \frac{1}{R_l^{AE}(\vec{r}, \varepsilon)} \frac{dR_l^{AE}(\vec{r}, \varepsilon)}{dr}. \quad (2.38)$$

Se a condição acima é satisfeita, o pseudopotencial blindado é transferível, isto é verdadeiro para um pseudopotencial que obedece as equações de (2.27) a (2.29) para o autovalor de energia ε_l .

A condição de norma conservada na equação (2.28) impõe que a igualdade na equação (2.38) seja satisfeita para uma região em torno de ε_l , resultando nas soluções radiais de Schrödinger que obedecem uma versão da regra de soma de Friedel dada por:

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \frac{\partial}{\partial r} \ln R(\vec{r}, \varepsilon) \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_l, r=r_c} = \frac{1}{r_c^2 R^2(r_c, \varepsilon_l)} \int_0^{r_c} R^2(\vec{r}, \varepsilon_l) r^2 d\vec{r}. \quad (2.39)$$

O pseudopotencial reproduzirá com exatidão o cálculo para todos os elétrons na configuração na qual ele foi gerado. Desejamos reproduzir outros cálculos para todos os elétrons em outros ambientes, ou seja, que o pseudopotencial gerado seja transferível. A derivada logarítmica fornece um primeiro teste da transferibilidade para o pseudopotencial blindado.

Os potenciais que possuem uma boa transferibilidade são pseudopotenciais mais suaves na origem e com garantia de terem mesmos autovalores de energia tanto para a função de onda real como para a pseudofunção.

2.4.1 Pseudopotencial Suave

O pseudopotencial é dito suave quando existe uma rápida convergência na energia total do sistema, sendo que este fato leva a uma rápida convergência das propriedades do sistema em relação ao aumento das funções base. Esta convergência deve ser obtida desconsiderando a escolha particular da estrutura cristalina, da constante de rede ou alguma posição atômica interna.

O pseudopotencial mais suave é gerado pelo procedimento de Kerker [29], onde é possível gerar e parametrizar um conjunto de pseudopotenciais de norma conservada. O primeiro passo é entender a pseudofunção de onda dentro do raio de corte com uma função analítica, a qual comporta-se com r^l para r pequeno e não tem nodos. Com isso Kerker define a pseudofunção de onda como:

$$R^{ps}(\vec{r}) = \begin{cases} R_l^{AE} & r \geq r_c \\ r^l \exp[p(\vec{r})] & r \leq r_c \end{cases} \quad (2.40)$$

onde $p(\vec{r})$ é um polinômio de ordem n , sendo que n foi escolhido por Kerker como sendo 4, baseado em cálculos testados anteriormente.

$$p(\vec{r}) = c_0 + \sum_{i=2}^n c_i r^i. \quad (2.41)$$

Na expansão polinomial o coeficiente c_1 é omitido para evitar a singularidade na origem do pseudopotencial blindado $V_{scr}^{ps}(\vec{r})$ a $r = 0$. Os outros quatros coeficientes são determinados através das condições de pseudopotencial de norma conservada.

Invertendo-se a equação radial de Schrödinger obtemos o pseudopotencial blindado

$$V_{scr}^{ps}(\vec{r}) = \begin{cases} V^{AE}(\vec{r}) & r \geq r_c \\ \varepsilon_l + \frac{(l+1)p'(\vec{r})}{r} + \frac{p''(\vec{r}) + [p'(\vec{r})]^2}{2} & r \leq r_c \end{cases} \quad (2.42)$$

Uma vantagem deste procedimento é que a pseudofunção de onda $R_l^{ps}(\vec{r})$ e o pseudopotencial blindado $V_{scr}(\vec{r})$ são funções analíticas dentro do raio de corte r_c .

O método de Kerker é generalizado aumentando a ordem do polinômio $p(\vec{r})$, pois os coeficientes adicionais darão o grau variacional necessário para investigar propriedades de suavidade para uma família de pseudopotenciais parametrizados.

A suavidade pode ser facilmente obtida aumentando-se o raio de corte r_c , porém esse processo compromete a transferibilidade do pseudopotencial. Para que a transferibilidade mantenha-se constante usamos as derivadas logarítmicas do pseudopotencial original de Kerker que será uma referência para o critério de transferibilidade. O raio de corte dos pseudopotenciais gerados são ajustados até as derivadas logarítmicas da energia igualarem-se aos valores de referências.

A parte radial da pseudofunção de onda é primeiramente definida pela equação (2.40), onde $p(\vec{r})$ é um polinômio de ordem seis em r^2

$$p(\vec{r}) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}. \quad (2.43)$$

Os sete coeficientes são determinados por sete condições que são:

- (i) A carga contida dentro do raio de corte r_c deve ser de norma conservada;
- (ii) - (vi) A continuidade da pseudofunção de onda e das quatro primeiras derivadas em r_c impõe que $V_{scr}(\vec{r})$ e suas duas primeiras derivadas em r_c sejam contínuas;

(vii) O pseudopotencial blindado na origem deve ser zero, ou seja, $V''_{scr}(0) = 0$ o qual dá origem a pseudopotenciais suaves.

Esta suavidade permite que o pseudopotencial seja descrito por um número menor de ondas planas, o que é extremamente importante quando se trata de sistemas maiores, pois minimiza o esforço computacional.

2.5 Código Computacional SIESTA

O código computacional SIESTA (*Spanish Initiative for the Electronic Simulations of Thousand of Atoms*) [30] é um código totalmente autoconsistente baseado na DFT, e usa pseudopotenciais de norma conservada e uma base de orbitais atômicos numéricos flexíveis para calcular as autofunções do hamiltoniano, sendo esta aproximação denominada de Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO). As simulações realizadas com o SIESTA são baseadas em três partes: geração dos orbitais que irão servir como base, construção das matrizes hamiltonianas de Kohn-Sham e de *overlap* (sobreposição) e finalmente resolução do hamiltoniano.

No SIESTA as funções bases são pseudo-orbitais atômicos (PAOs), sendo estes orbitais de valência do estado fundamental do átomo neutro dentro da aproximação do pseudopotencial.

Para construirmos as matrizes hamiltonianas e de *overlap* utilizamos a aproximação dos pseudopotenciais não locais, sendo que o hamiltoniano de Kohn-Shan é escrito da seguinte forma:

$$H^{KS} = \left[T + \sum_{at} V_{at}^{local}(\vec{r}) + V_{at}^{nlocal}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right]. \quad (2.44)$$

A parte local do pseudopotencial é um operador de longo alcance que toma a forma $\frac{Z}{r}$ fora do raio de corte, sendo Z a carga do pseudoíon. Para calcularmos

a parte local do pseudopotencial de maneira eficiente é necessário truncá-lo. A forma proposta pelo SIESTA é dividir a carga eletrônica em uma soma de carga dos átomos neutros e isolados $\rho_0(\vec{r})$ mais uma carga $\delta\rho(\vec{r})$ que tem a informação da redistribuição de carga devido às ligações químicas. A soma das cargas dos átomos neutros e isolados $\rho_0(\vec{r})$ é obtida através da ocupação dos orbitais de valência com cargas apropriadas

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}) = \sum_{at} \rho_{at}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + \delta\rho(\vec{r}). \quad (2.45)$$

Levando em conta a linearidade da equação de Poisson esta decomposição se transmite ao potencial de Hartree:

$$V_{Hartree}(\rho) = V_{Hartree}(\rho_0 + \delta\rho) = V_{Hartree}(\rho_0) + \delta V_{Hartree}(\rho). \quad (2.46)$$

A soma da parte local do pseudopotencial mais o potencial de Hartree gerado pela densidade de carga ρ_0 é definido como sendo o potencial do átomo neutro.

Para manter a neutralidade de carga este potencial deve anular-se fora do raio de corte do orbital mais estendido, desta maneira temos um potencial de curto alcance:

$$V_{at}^{neutro}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) = V_{at}^{local}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + V_{Hartree}(\rho). \quad (2.47)$$

A parte não local do pseudopotencial de curto alcance depende do momento angular e é separado dentro do esquema proposto por Kleinman-Bylander. Então, o hamiltoniano pode ser reescrito como:

$$H^{KS} = \left[T + \sum_{at} V_{at}^{neutro}(\vec{r}) + \sum_{at} V_{at}^{nlocal}(\vec{r}) + \delta V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right]. \quad (2.48)$$

Os elementos de matriz dos dois primeiros termos envolvem somente integrais de dois centros que são facilmente calculadas no espaço recíproco e tabeladas como uma função da distância interatômica. O terceiro termo é uma soma de pseudopotenciais blindados de curto alcance que são tabelados como uma função da distância dos

átomos, sendo facilmente interpolada para alguns pontos do *grid* (malha) desejado. Os dois últimos termos requerem o cálculo da densidade eletrônica do *grid*.

Para fazer isto primeiramente encontramos a base de orbitais atômicos associados aos pontos do *grid* através da interpolação de tabelas numéricas. A densidade eletrônica é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r}) \quad (2.49)$$

onde μ e ν percorrem toda a base de orbitais atômicos ϕ_{μ} e $\rho_{\mu\nu}$ é um elemento da matriz densidade de um elétron.

Na descrição dos elétrons do caroço, o pseudopotencial adotado é o pseudopotencial de Troullier-Martins [31] sendo que na descrição dos elétrons de valência no sistema utilizamos uma combinação linear de pseudo-orbitais atômicos. Neste caso o problema é encontrar a energia total de Kohn-Sham usada no SIESTA, que tem a seguinte forma:

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H^{KS} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (2.50)$$

onde Ψ é a função de onda total do sistema e $\langle \Psi | H^{KS} | \Psi \rangle$ é a matriz hamiltoniana e $\langle \Psi | \Psi \rangle$ a matriz de *overlap*.

Construídas as matrizes hamiltonianas e de *overlap* usamos a técnica de diagonalização e obtemos desta forma as energias dos autoestados e os correspondentes autovetores do hamiltoniano. Estes orbitais são usados para a obtenção de uma nova densidade sendo que o processo de obtenção das matrizes hamiltonianas e de *overlap* é reinicializado. Este processo somente irá finalizar quando as densidades de entrada e de saída convergirem dentro de um critério, chamado critério de convergência. Portanto, as propriedades do sistema são obtidas através da solução autoconsistente da equação de Kohn-Sham.

E é este exatamente o procedimento que utilizaremos no estudo da vacância simples e induzida desenvolvido nesta dissertação. Faremos a seguir nos Capítulos

3 e 4 a descrição de nossos resultados.

Capítulo 3

Estudo de Vacâncias Simples em Nanotubos de Carbono

Vários estudos, tanto experimentais como teóricos, sobre nanotubos de carbono têm mostrado a possibilidade do desenvolvimento da eletrônica baseada em carbono [5,30-33]. Entretanto para a construção de dispositivos eletrônicos simples é necessário que haja um bom entendimento das propriedades eletrônicas e estruturais, não somente de nanotubos perfeitos mas também de nanotubos com vários tipos de defeitos que podem aparecer durante o seu crescimento ou serem criados por ações externas.

Experimentos recentes [35] indicam que os defeitos em nanotubos podem ser usados para fabricar pontos quânticos (*quantum dot*) que por sua vez podem ser usados para formar ligações envolvendo diferentes nanotubos. Entretanto é preciso conhecer quais são os defeitos envolvidos e a melhor maneira de produzi-los e controlá-los. Estudos sobre nanotubos com defeitos são de particular interesse devido às oportunidades únicas que eles oferecem para investigar a influência da desordem sobre as propriedades de sistemas unidimensionais de tamanhos aproximadamente

macroscópicos.

Muitos trabalhos sobre propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos com defeitos [34-45] e sobre a formação de defeitos através da irradiação de elétrons [46-49] ou de íons [50-52] têm sido realizados.

Vários defeitos pontuais em nanotubos são considerados nestes trabalhos, como defeitos do tipo Stone-Wales (SW) (pentágonos/heptágonos) [55], vacâncias simples, adsorção de átomos e/ou moléculas [56] e impurezas [57].

Alguns destes estudos demonstram [49, 52, 53, 58] que vacâncias simples ou *clusters* de vacâncias podem ser criados através da remoção de átomos de carbono por irradiação de íons ou de elétrons, podendo estes defeitos serem metaestáveis ou completamente instáveis transformando-se por sua vez em outros tipos de defeitos.

Experimentos indicam que aplicando altas doses de irradiação eletrônica [48, 49] sobre os SWNTs ocorre uma reconstrução na superfície e uma mudança dimensional drástica, com uma substancial diminuição no diâmetro do SWNT. Para explicar esse fenômeno, foi sugerido [49] que vacâncias isoladas (que aparecem através de irradiações) são instáveis e reduzem aparentemente o diâmetro do SWNT. Isto acontece devido a reconstrução ao redor da vacância pela saturação de ligações pendentes e pela formação de defeitos relacionados com a vacância tais como anéis não hexagonais ou defeitos com uma ligação pendente e um pentágono.

Como vemos pela descrição acima, vacâncias simples em nanotubos são fontes de intenso estudo e um melhor entendimento relacionando estes defeitos às propriedades de nanotubos são de grande utilidade. Neste trabalho uma das propostas é realizarmos cálculos de primeiros princípios envolvendo vacâncias simples em nanotubos de carbono.

3.1 Procedimento dos Cálculos

Como descrito no Capítulo 2, os cálculos foram baseados na DFT usando como conjunto de bases orbitais atômicos numéricos. Utilizamos o código computacional SIESTA para resolver as equações de Kohn-Sham de forma autoconsistente. As equações de Kohn-Sham foram resolvidas dentro da aproximação LDA para o termo de *exchange*-correlação e a parametrização de Perdew e Zunger [59] foi utilizada.

Nossos cálculos foram realizados para nanotubos semicondutores (8,0) e (13,0) com respectivamente 6.30 Å e 10.42 Å de diâmetro. Para o caso do tubo (8,0) usamos condições periódicas de contorno e aproximação com supercélula de 25.6 Å na direção do eixo do tubo (eixo z) e 22 Å de separação lateral entre os tubos (eixo x e y). A célula unitária convencional do tubo (8,0) contém 32 átomos sendo que no método de supercélula usamos 6 células unitárias contendo 192 átomos. Para o caso do tubo (13,0) usamos condições periódicas de contorno e aproximação com supercélula de 13.04 Å (eixo z) e separação lateral entre os centros dos tubos de 16 Å (eixo x e y), a célula unitária do tubo contém 52 átomos e no método de supercélula usamos 3 células unitárias (156 átomos).

No método dos orbitais atômicos numéricos algumas integrais no espaço direto são substituídas numa malha tridimensional. Quanto menor a espessura da malha melhor será a representação destas integrais.

Para gerar a espessura da malha, o programa SIESTA usa um parâmetro que é dado pela energia de corte. Em nossos cálculos utilizamos o valor de 120 Ry para gerar a malha e notamos pelos resultados rápida convergência. Este valor de 120 Ry significa que o *grid* é capaz de representar ondas planas de até 120 Ry. Devemos ter cuidado para que este corte no *grid* não seja comparado com a energia cinética das ondas planas, usadas nos métodos tradicionais que utilizam ondas planas como

funções base. Este corte no *grid* deve ser em torno de quatro vezes o corte na energia cinética das ondas planas utilizadas como base. Os raios de corte para os orbitais s e p do carbono foram determinados tomando um *energy-shift* de 0.5 eV. Para representarmos as médias na zona de Brillouin de funções periódicas (densidade de carga) utilizamos 2 pontos K especiais os quais são obtidos utilizando propriedades de simetria ao longo do eixo do tubo, gerados através do esquema de Monkhorst-Pack [60]. Usamos um conjunto de bases SZ e DZ quando trabalhamos com o tubo (8,0) e um conjunto de bases SZ para o caso do tubo (13,0).

3.2 Vacância Simples em um Tubo (8,0)

Antes de descrevermos o caso da formação da vacância, passo a passo, apresentamos o caso da vacância simples, removendo um único átomo do tubo. Para isso utilizamos os nanotubos de carbono semicondutores (8,0) e (13,0) com 6.30 Å e 10.42 Å de diâmetros, respectivamente. Primeiramente mostramos o caso da vacância simples em um tubo (8,0).

Na Fig. 3.1(a) um átomo de carbono é removido da estrutura do tubo e os átomos C_1, C_2 e C_3 ficam cada um com uma ligação pendente levando o sistema todo a conter três *dangling bonds* (DB) em torno da vacância não relaxada. Na Fig. 3.1(b) o sistema é totalmente otimizado sendo que nossos cálculos indicam que as estruturas locais reconstroem-se de tal maneira que duas das três DB recombinam-se formando um pentágono e restando um átomo com uma ligação pendente. Este tipo de defeito é conhecido na literatura [49, 53, 58] como defeito 5-1DB. Note que estamos apresentando apenas a geometria ao redor da vacância e não o tubo como um todo.

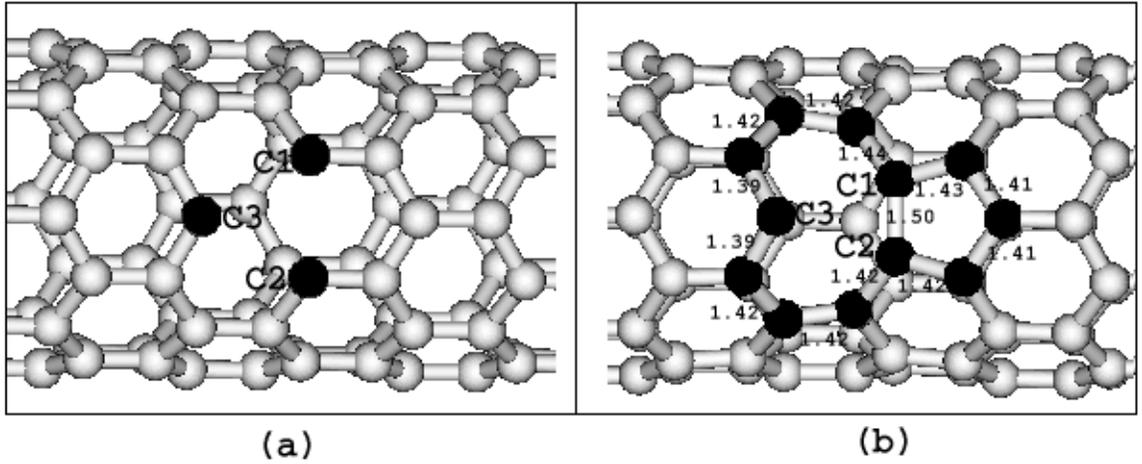


Figura 3.1: Geometria ao redor do defeito no tubo (8,0) em (a) três ligações pendentes em torno da vacância não otimizada e em (b) vacância simples formando o defeito 5-1DB.

Fazendo a análise da geometria ao redor do defeito usando base SZ e DZ observamos que a configuração final ao redor do defeito é a mesma, isto pode ser visto nos resultados apresentados na Fig. 3.2.

Também calculamos a energia de formação usando a equação abaixo

$$E_{form}[vac] = [E_T[SWNT/vac] + \mu[C]] - E_T[SWNT] \quad (3.1)$$

onde $E_T[SWNT/vac]$ é a energia total para o tubo com a vacância, $\mu[C]$ é o potencial químico para um átomo de carbono, ou seja, é a energia por átomo para o tubo sem defeito e $E_T[SWNT]$ é a energia total para o tubo sem defeito.

Usando base SZ a energia de formação é de 5.69 eV e 5.96 eV utilizando base DZ. Como podemos perceber a energia de formação não teve grandes alterações usando bases diferentes. Pelo fato de não haver modificações na reconstrução ao redor da vacância e haver pouca alteração na energia de formação utilizamos apenas base SZ para fazermos os cálculos do tubo (13,0).

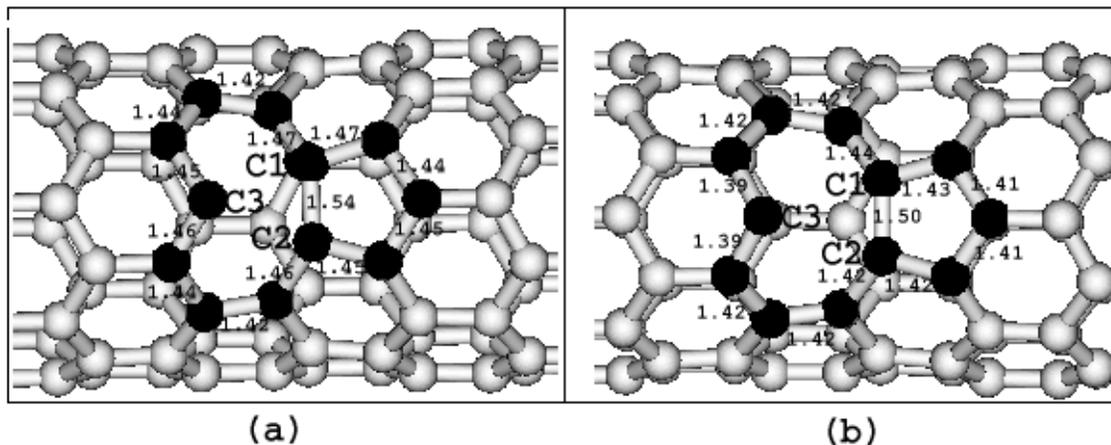


Figura 3.2: Geometria ao redor do defeito no tubo $(8,0)$ em (a) com base SZ e em (b) com DZ. Nestas figuras são apresentadas as distâncias de ligações (em Å) ao redor do defeito.

3.3 Vacância Simples em um Tubo $(13,0)$

Aqui apresentamos os resultados da vacância simples em um nanotubo *zigzag* $(13,0)$ e no próximo capítulo utilizaremos os tubos $(8,0)$ e $(13,0)$ para analisarmos o processo de formação de vacâncias induzida em nanotubo. Isto foi feito para analisarmos se alguma modificação é observada quando aumentamos o diâmetro do tubo.

Removendo um átomo do nanotubo observamos que os átomos C_1 , C_2 e C_3 ficam com três ligações pendentes, como pode ser visto na Fig. 3.3 (a). Na Fig. 3.3 (b) mostramos a reconstrução das estruturas locais. Novamente percebemos a formação do mesmo tipo de defeito, o 5-1DB.

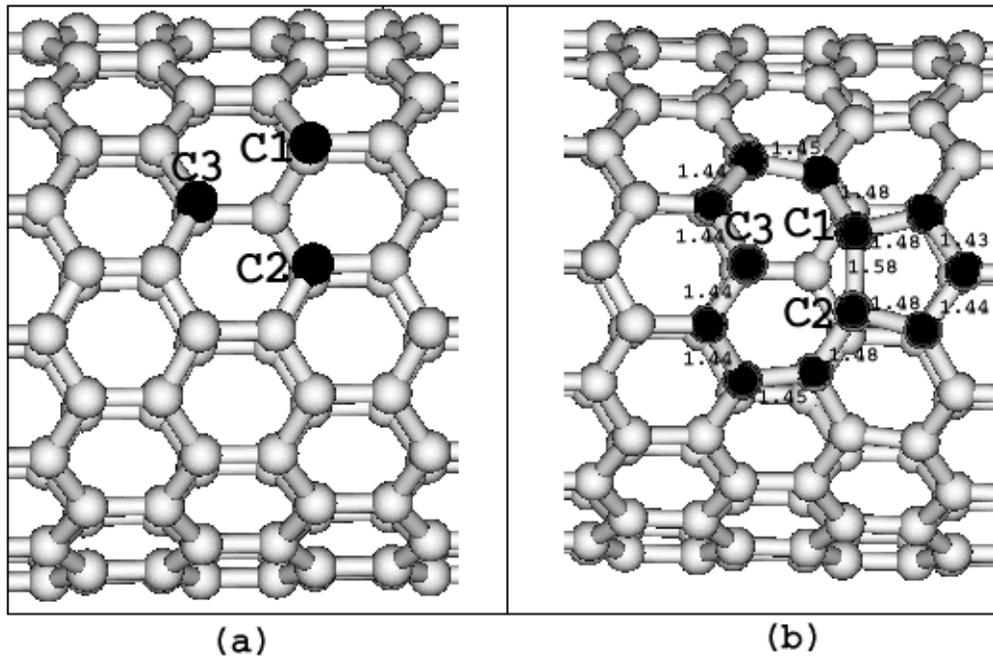


Figura 3.3: Geometria ao redor do defeito no tubo $(13,0)$ em (a) três ligações pendentes em torno da vacância não relaxada e em (b) vacância simples formando o defeito 5-1DB. Na parte (b) são apresentadas as distâncias de ligação ao redor do defeito.

Este tipo de comportamento, ou seja, a geração do defeito 5-1DB é consistente com resultados anteriores obtidos por outros grupos [49, 53, 58].

Calculamos também a energia de formação para o tubo $(13,0)$ usando a equação 3.1 e encontramos o valor de 6.26 eV.

Utilizamos outros tubos e fizemos a análise de como varia a energia de formação com o aumento do raio do nanotubo de carbono, resultado mostrado na Fig. 3.4.

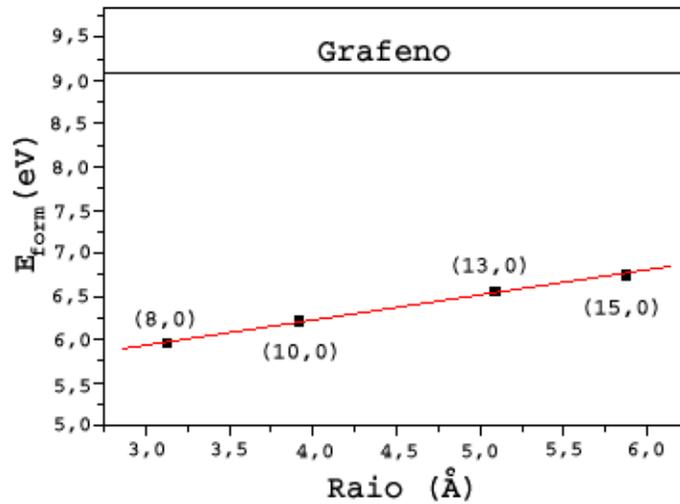


Figura 3.4: *Varição da energia de formação da vacância simples com o aumento do raio do tubo, usamos base DZ. Como referência apresentamos o valor de 9.2 eV, correspondente a energia de formação no grafeno.*

Fizemos esta análise a partir de resultados para os tubos (8,0), (10,0), (13,0) e (15,0). Na Fig. 3.4 observamos que a energia de formação da vacância simples aumenta à medida que aumentamos o raio do tubo aproximando-se desta maneira da energia de formação calculada para uma folha de grafeno (9.2 eV). Existe na literatura [61] cálculos para a energia de formação em função do raio dos nanotubo do tipo (n,0), e (n,m) sendo os nossos resultados similares.

Nossos estudos com a vacância simples mostram que este é um defeito instável e que a reconstrução da vacância ao redor do defeito leva a configuração 5-1DB como anteriormente previsto em outros cálculos.

Do ponto de vista das propriedades eletrônicas observamos que tanto para o tubo (8,0) como para o tubo (13,0) existe um nível desocupado no *gap* logo acima do nível de Fermi, como indicado na Fig. 3.5.

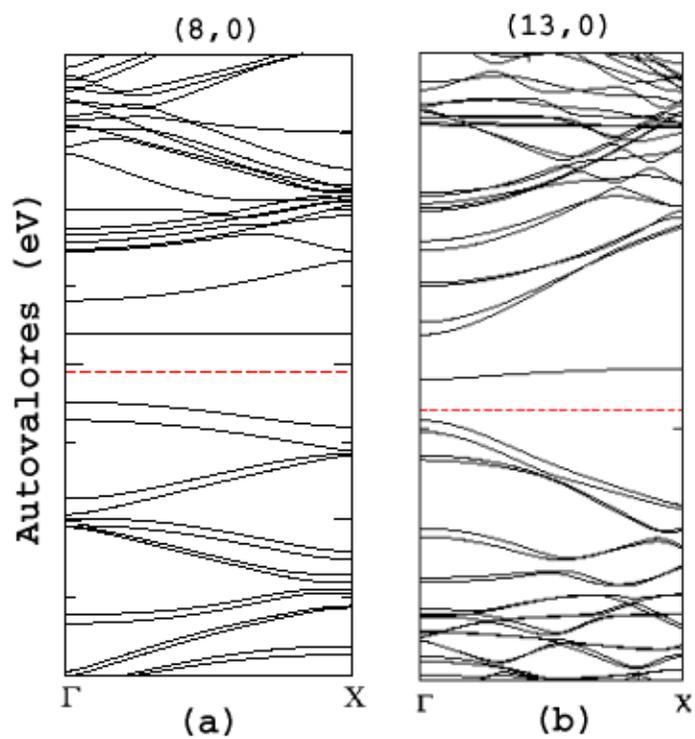


Figura 3.5: *Estrutura de bandas para (a) tubo (8,0) e (b) tubo (13,0) com vacância simples. A linha tracejada corresponde ao nível de Fermi e o nível que surge acima do nível de Fermi esta associado ao nível da vacância.*

Capítulo 4

Estudo da Formação de Vacância Induzida em Nanotubos de Carbono

As técnicas de microscopia de varredura de pontas, mais especificamente AFM e STM, têm um papel fundamental no estudo de sistemas nanoestruturados, como descrito no Capítulo 1. Em particular, microscopia de tunelamento com varredura permite a investigação das propriedades de superfícies.

Em STM, a ponta ideal deve terminar em um único átomo apenas. Para a fabricação de pontas de AFM, as técnicas são bem mais elaboradas e envolvem microfabricação utilizando técnicas de litografia. A AFM pode ser usada não somente para investigar a estrutura mas também para manipulá-la. A construção de materiais ou a modificação de superfícies utilizando um tipo de varredura de pontas sobre uma base de átomos realiza um sonho que nanocientistas têm cultivado nos últimos anos. Em nosso estudo investigamos o processo de formação de vacâncias quando um único átomo é movido da superfície de um nanotubo de carbono, deslocando-o

para dentro ou para fora do tubo.

Esta técnica envolvendo a manipulação, de átomo a átomo, é uma questão fundamental e continua sendo um desafio nesta área. Em que pese a importância tecnológica, o processo de formação de vacância é pouco entendido. Nossas aproximações para produzir a vacância procuram ajudar a elucidar um possível mecanismo para produzir intencionalmente este defeito.

4.1 Sistemática Usada

Realizamos nosso estudo a partir de cálculos de primeiros princípios baseados na DFT, estudando as propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos de carbono de paredes simples submetidos a deformações mecânicas. Para isso utilizamos os nanotubos de carbono semicondutores (8,0) e (13,0) já descritos no Capítulo 3 com 6.30 Å e 10.42 Å de diâmetros, respectivamente. Em particular, exploramos a formação de vacâncias via a aplicação de forças capazes de gerar o rompimento das ligações químicas entre um átomo de carbono e seus vizinhos mais próximos, gerando ao final um tubo com uma vacância e um átomo de carbono separado. Em nossa simulação, a força é aplicada em um único átomo de carbono da superfície, tal como, por exemplo, através da ponteira de um microscópio de força atômica. Duas possibilidades foram consideradas: i) o átomo é deslocado de fora para dentro e ii) deslocado de dentro para fora, ambos perpendiculares ao eixo do tubo. Esta força é simulada com sendo aplicada ao átomo, variando a posição do mesmo em relação a sua posição inicial.

Inicialmente fizemos este cálculo usando o nanotubo de carbono (8,0), primeiramente para o caso em que o átomo de carbono foi deslocado para o centro do tubo e logo após para o caso em que o átomo foi deslocado para fora do nanotubo.

Usamos condições periódicas de contorno e aproximação com supercélula de 12.8 Å na direção do eixo do tubo (eixo z) e 16 Å de separação lateral entre os centros dos tubos (eixo x e y) para não ocorrer interação entre eles. Estas condições de contorno foram usadas quando o átomo foi deslocado para dentro do tubo. Para o caso em que o átomo foi deslocado para fora do tubo usamos uma supercélula de 25.6 Å (eixo z) e 22 Å de separação lateral entre os tubos (eixo x e y).

A célula unitária convencional contém 32 átomos, sendo que no método de supercélula usamos três células unitárias (96 átomos) para o caso em que o átomo foi deslocado para o centro do tubo e seis células unitárias (192 átomos) quando o átomo foi deslocado para fora como mostra a Fig. 4.1. Aumentamos a supercélula para evidenciar que os resultados obtidos não são devido a uma possível interação entre os próprios defeitos.

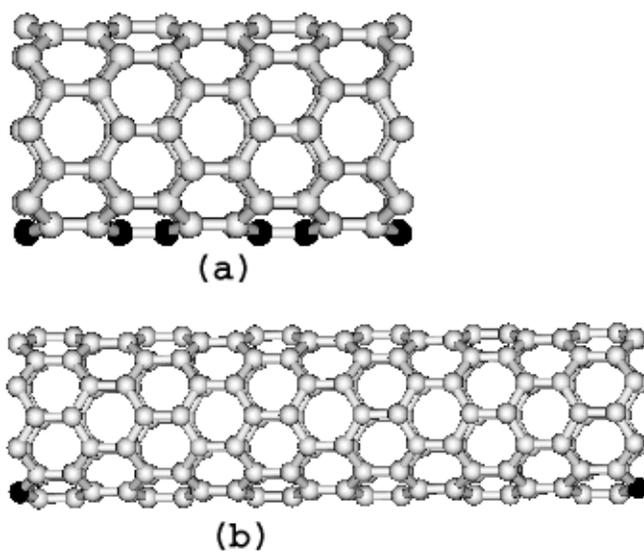


Figura 4.1: *Tubo (8,0) em (a) supercélula com 96 átomos e em (b) supercélula com 192 átomos de carbono. Os átomos mais escuros são os átomos que foram fixados na realização dos cálculos.*

No modelo adotado para nossa simulação, o átomo sobre o qual a força é aplicada não é relaxado e uma fileira de átomos paralela ao eixo do tubo e oposta à aplicação de força é mantida fixa para evitar a translação do tubo como pode ser visto na Fig. 4.1 (a), isto para o caso em que o átomo é deslocado para o centro do tubo. Para o caso em que o átomo é deslocado para fora do tubo, fixamos apenas os dois átomos extremos da célula e da fileira de átomos oposta a força aplicada em destaque na Fig. 4.1 (b). Escolhemos apenas dois átomos pois os átomos fixados na supercélula com 96 átomos estavam tensionados e queríamos a garantia de que estas forças não influenciassem em nosso cálculo. Isto foi comprovado com a escolha da célula de 192 átomos. Todos os outros átomos são relaxados em cada passo da aplicação da força garantindo desta maneira que as estruturas atômicas do nanotubo sejam completamente otimizadas ao longo do processo de deformação.

Fizemos a análise da vacância induzida usando o tubo (13,0) que possui um diâmetro maior, garantindo desta forma que não haja a interação da fileira de átomos oposta ao átomo sobre o qual a força é aplicada. A diferença para o caso do tubo (13,0) é que consideramos apenas uma possibilidade, deslocamos o átomo em direção ao centro do tubo. Usamos condições periódicas de contorno com supercélula de 13.04 Å na direção do eixo do tubo (eixo z) e separação lateral entre os centros dos tubos de 16 Å (eixo x e y). A célula unitária convencional contém 52 átomos sendo que no método de supercélula usamos três células unitárias (156 átomos), como indica a Fig. 4.2.

O átomo sobre o qual a força é aplicada não é relaxado, como no caso do tubo (8,0), porém, fixamos os átomos dos anéis da interface da supercélula, para evitar o efeito de curvatura do tubo, assim como uma fileira de átomos paralela ao eixo do tubo e oposta à aplicação da força. Todos os outros átomos são relaxados em cada passo da aplicação da força.

As estruturas atômicas dos tubos são obtidas minimizando a energia total usando

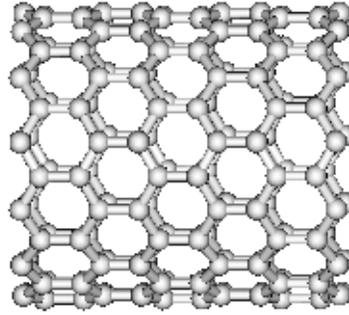


Figura 4.2: *Tubo (13,0) com 156 átomos de carbono. Este tubo possui um diâmetro maior, garantindo desta forma que não haja a interação da fileira de átomos oposta ao átomo sobre o qual a força está sendo aplicada.*

o cálculo de forças de Hellmann-Feynman [62], e as otimizações foram realizadas usando o algoritmo do gradiente conjugado, consideramos a convergência quando as forças obtidas estavam abaixo de $0.05 \text{ eV/\text{Å}}$.

4.2 Análise do Rompimento das Ligações Químicas em um Tubo (8,0)

Para a realização de nossos cálculos usamos inicialmente um nanotubo semicondutor (8,0) usando um conjunto de bases SZ e DZ, aplicando uma força externa sobre um único átomo de carbono do nanotubo e considerando duas possibilidades, que o átomo de carbono foi deslocado para dentro e para fora do tubo. Em ambos os casos a força é perpendicular ao eixo do tubo.

4.2.1 Deslocamento para dentro com Supercélula de 96 Átomos

Neste caso, usando a base DZ para simular a formação da vacância induzida no nanotubo (8,0), uma análise sistemática é realizada através da aplicação da força sobre um único átomo de carbono que é assumida como sendo induzida pela ponteira de um microscópio de força atômica. Esta força é aplicada ao átomo de fora para dentro do tubo de tal maneira que após cada passo (como passo utilizamos sempre um deslocamento em torno de 10% do raio do tubo) todo o sistema é relaxado como é mostrado na Fig. 4.3 para alguns deslocamentos.

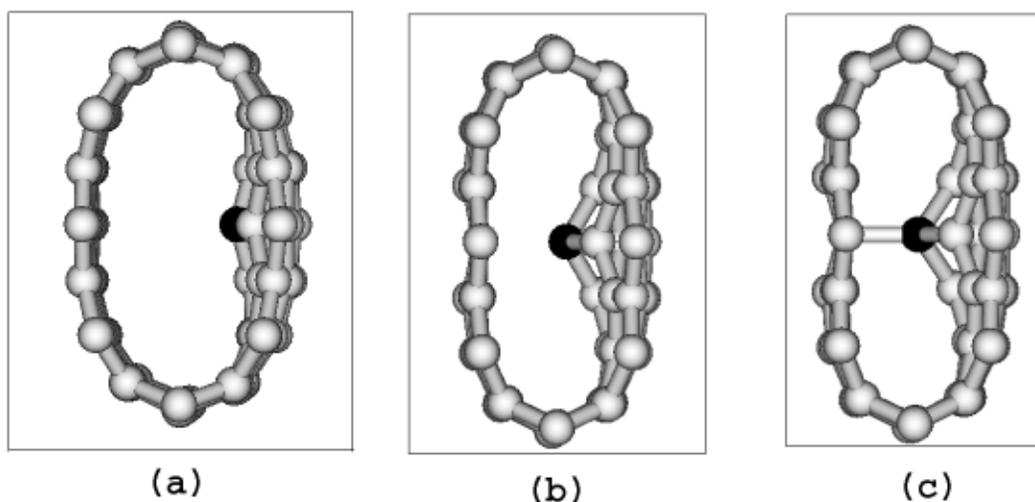


Figura 4.3: Três deslocamentos diferentes em (a) 95% (2.99 Å), (b) 140% (4.41 Å) e em (c) 150% (4.72 Å) do raio original do tubo. Nas Figs. (a) e (b) o átomo deslocado está fortemente ligado com seus vizinhos e na Fig. (c) ocorre a interação do átomo deslocado com o átomo da fileira oposta do tubo, não ocorrendo o rompimento das ligações.

Na Fig. 4.3(a) o deslocamento corresponde a 95% do raio original do tubo ou 2.99 Å a partir da posição original no tubo. Nas Figs. 4.3(b) e 4.3(c) os deslocamentos correspondentes são 140% (4.41 Å) e 150% (4.72 Å), respectivamente. Na Fig. 4.3 (c) podemos observar que o átomo deslocado interage com um átomo da fileira

oposta do tubo pois a distância de ligação entre eles é de 1.58 \AA e isto está próximo à distância de ligação C-C (1.53 \AA) no diamante. Podemos perceber na Fig. 4.3 que os nanotubos estão achatados, isto deve-se ao fato de usarmos células unitárias periódicas. Neste caso as forças estão sendo aplicadas em vários átomos equidistantes da supercélula. Para evitar isto devemos usar uma supercélula maior ou fixarmos os átomos dos anéis da interface da supercélula.

O resultado final, em termos da força aplicada versus deslocamento do átomo é mostrado na Fig. 4.4.

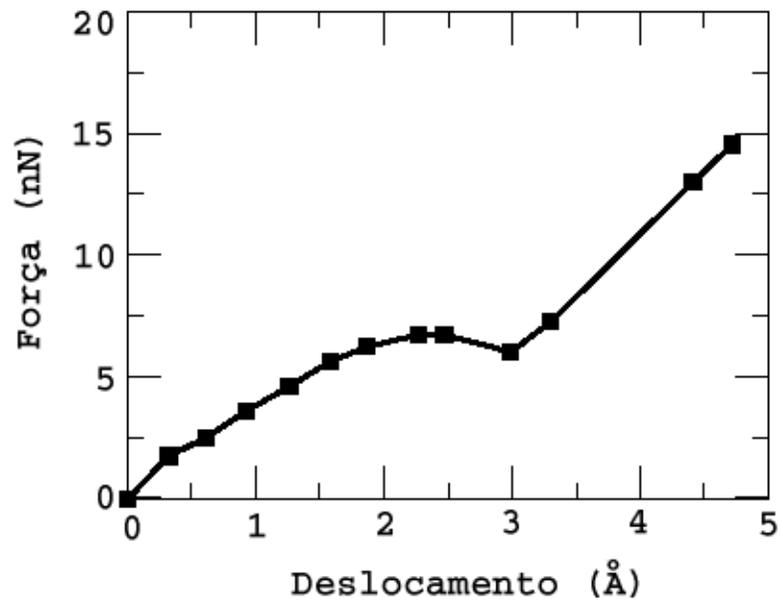


Figura 4.4: *Força versus deslocamento, para o tubo (8,0) quando o átomo é deslocado em direção ao centro do tubo.*

Podemos perceber que até 2.0 \AA a força é praticamente linear com o deslocamento, confirmando a elasticidade do tubo. Nesta região o tubo perde a forma cilíndrica ficando achatado. De 2.0 \AA a 3.0 \AA o comportamento linear desaparece e ao final a força diminui, isto deve-se a duas possibilidades, ao enfraquecimento das ligações entre o átomo deslocado e seus vizinhos, ou a repulsão dos átomos do lado oposto do

tubo. A partir de 3.0 Å o átomo deslocado começa a interagir com o outro lado do tubo ficando tetracoordenado. Para comprovarmos isto fizemos o *plot* da densidade de carga total nesta região, como indica a Fig. 4.5. Podemos observar que uma ligação C-C entre átomos que encontravam-se diametricamente opostos realmente ocorre.

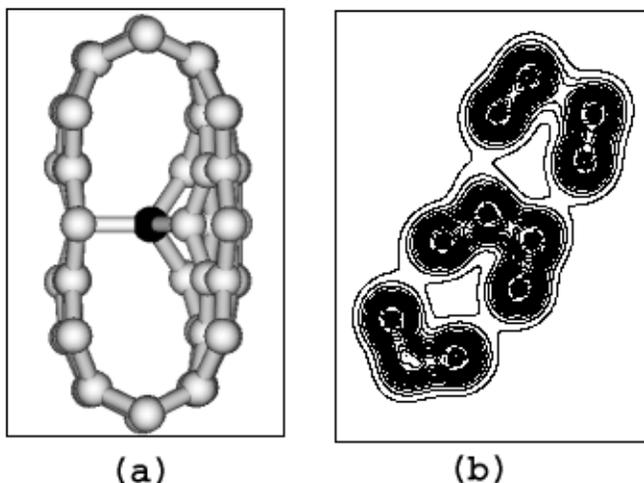


Figura 4.5: Em (a) geometria do tubo (8,0) quando o átomo esta sendo deslocado 4.72 Å para dentro do tubo e em (b) a densidade de carga total mostra que o átomo deslocado esta interagindo com o átomo do lado oposto do tubo formando uma ligação C-C. As linhas mais externas e as linhas mais internas correspondem a 0.3 e/ Å³ e 0.02 e/ Å³, respectivamente, sendo o espaçamento de 0.02 e/ Å³.

Neste caso não ocorreu o rompimento das ligações químicas entre o átomo deslocado e seus vizinhos. Isto deve-se muito provavelmente ao fato de escolhermos um nanotubo de carbono com diâmetro muito pequeno ou estar ocorrendo a interação entre os próprios defeitos, devido ao fato da forma cilíndrica do nanotubo ser drasticamente modificada.

Como pode ser visto na Fig. 4.6 as perturbações nas distâncias de ligações no tubo (8,0) com 96 átomos implicam que nas extremidades da célula as distâncias

de ligações sofrem alterações quando o tubo é deformado 95% (2.99 Å) em relação a geometria inicial. Uma solução para contornar este problema é aumentarmos a supercélula. Mas mesmo aumentando a célula não estamos seguros de que o

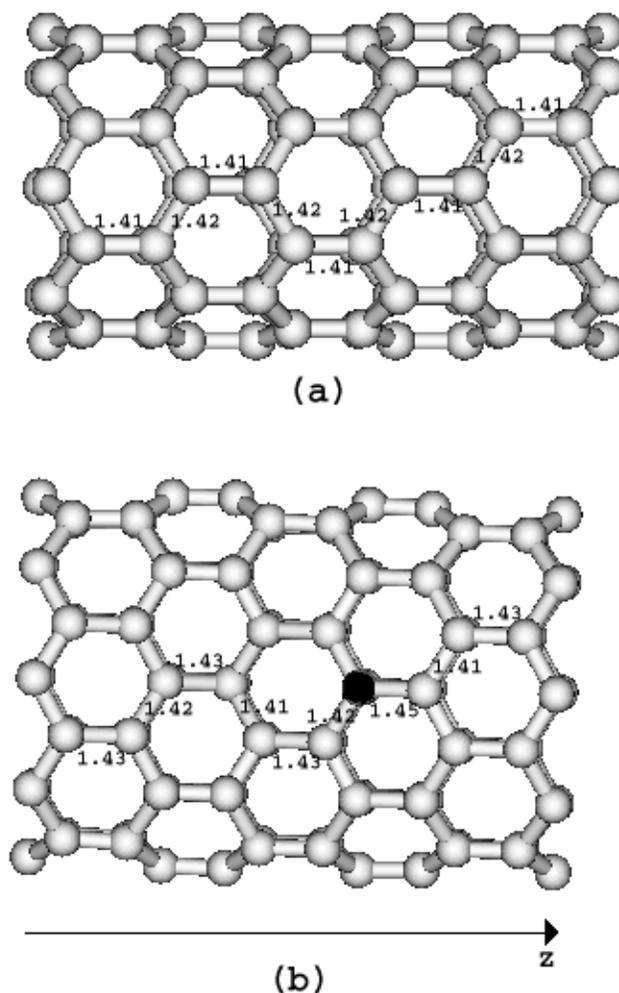


Figura 4.6: Em (a) distâncias de ligações para o tubo (8,0) puro e em (b) distâncias de ligações quando o tubo é deformado 95% (2.99 Å) do raio original.

átomo deslocado não irá interagir com o outro lado do tubo. Para certificarmos disso, decidimos fazer um estudo com o deslocamento para fora, agora usando uma supercélula ainda maior (192 átomos).

4.2.2 Deslocamento para fora com Supercélula de 192 Átomos

O processo de formação de vacância, assim como o rompimento das ligações químicas do átomo de carbono é descrito, deslocando o átomo para fora do tubo como ilustrado, passo a passo, na Fig. 4.7.

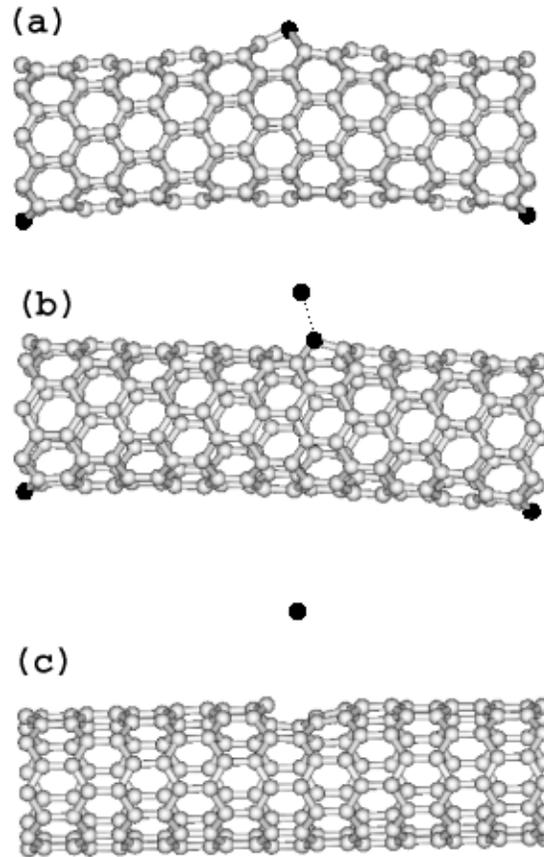


Figura 4.7: Três deslocamentos diferentes em (a) 95% (2.99 Å), (b) 113% (3.56 Å) e em (c) 158% (5.0 Å) do raio original do tubo.

Na Fig. 4.7 (a) o átomo deslocado está fortemente ligado com seus vizinhos, na Fig. 4.7(b) ocorreu o rompimento da ligação paralela ao eixo do tubo que pode ser comprovado fazendo-se o *plot* de carga total nesta região e na Fig. 4.7 (c) ocorreu

o rompimento total das ligações. Para certificarmos de que não há mais interação do átomo com o tubo soltamos este átomo e ele permaneceu na posição em que se encontrava. Uma indicação do rompimento das ligações químicas pode ser observado através do gráfico da força versus deslocamento, apresentado na Fig. 4.8.

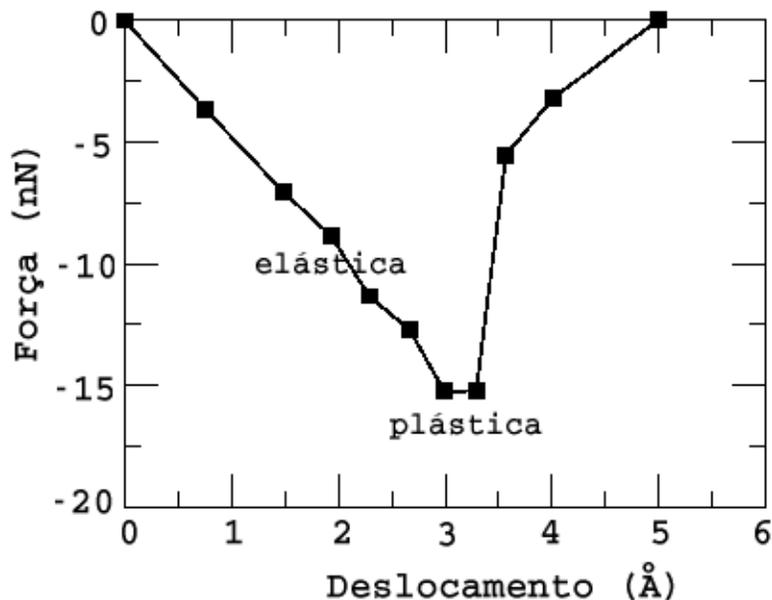


Figura 4.8: *Força versus deslocamento para o tubo (8,0) quando deslocamos o átomo para fora do tubo, com base DZ.*

Observamos neste caso o rompimento total das ligações químicas quando o átomo é deslocado a uma distância de 5.0 Å, esta distância mostra ser superior ao raio do tubo (próximo ao diâmetro). Neste ponto a força sobre o átomo é nula, indicando desta maneira que o átomo não está ligado com seus vizinhos.

Podemos observar três regiões distintas no gráfico, uma região linear com a força proporcional ao deslocamento (deformação elástica [63, 64]) indicando um comportamento reversível, ou seja, o sistema retorna a sua posição inicial quando a força que provocou a deformação for removida. A região constante é chamada de defor-

mação plástica [63, 64], sendo o sistema irreversível neste ponto. Neste ponto inicia o rompimento de uma das ligações. Após esta região constante a força diminui pois está ocorrendo o rompimento das ligações até o ponto em que a força é nula sobre o átomo onde ocorre o rompimento total das ligações.

Embora o deslocamento do átomo em direção ao centro do tubo (8,0) apresentado na Seção 4.2, seja diferente, nossa conclusão é que em um tubo (8,0) não ocorre o rompimento das ligações. Isto deve-se ao fato de quando o átomo for deslocado em direção ao centro do tubo, antes do rompimento das ligações químicas ocorre a interação dos átomos do lado oposto do tubo com o átomo deslocado e portanto a estabilidade da nova configuração.

Para analisarmos efeitos de base este mesmo procedimento foi feito com base SZ, podemos ver o resultado da força versus deslocamento na Fig. 4.9. Os rompimentos das ligações ocorrem para uma força da mesma ordem de grandeza, quando comparado com a base DZ, e regiões elásticas e plásticas são observadas.

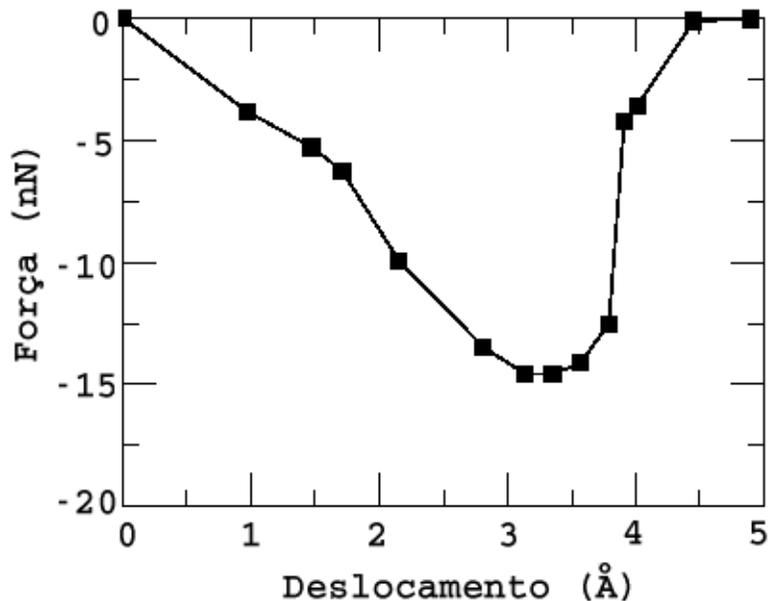


Figura 4.9: . Força versus deslocamento para o tubo (8,0) quando deslocamos o átomo para fora do tubo, usando base SZ.

Analizamos as densidades de cargas totais antes e após o rompimento das ligações químicas, entre o átomo deslocado e seus vizinhos, para elucidar a intensidade e a natureza das ligações envolvidas.

Na Fig. 4.10 (a) apresentamos o *plot* bidimensional da densidade de carga total para o deslocamento correspondente a 2.99 Å onde podemos observar que a concentração de carga é maior na região onde o átomo está sendo deslocado, neste ponto o átomo está fortemente ligado com seus vizinhos. A Fig. 4.10 (b) representa o rompimento de uma das ligações, sendo esta ligação paralela ao eixo do tubo e na Fig. 4.10 (c) está representado o rompimento total das ligações. Numa comparação com quando deslocamos o átomo para dentro do tubo (8,0) percebe-se que não ocorre o rompimento total das ligações pois a uma distância próxima a 5.0 Å necessária para separar o átomo do tubo o átomo deslocado estará próximo à parede oposta do tubo e neste caso ocorre uma forte atração dos átomos desta parede o que comprova

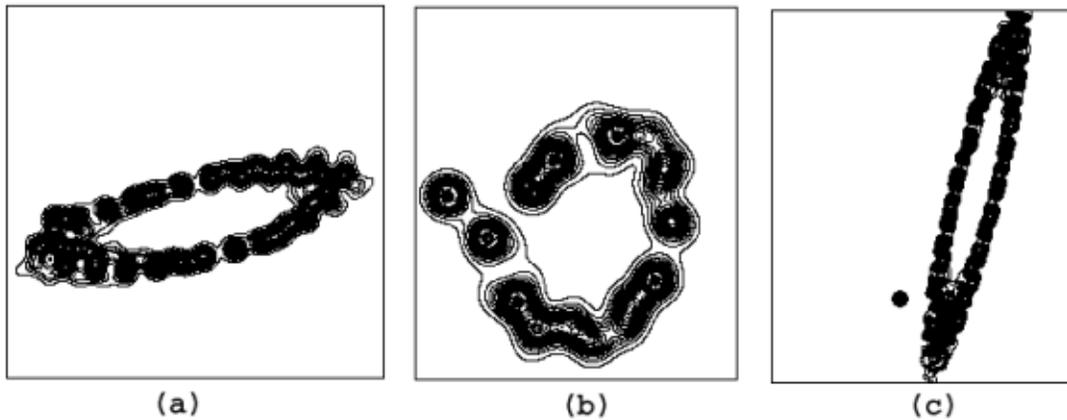


Figura 4.10: *Densidades de cargas totais para os respectivos deslocamentos em (a) 95% (2.99 Å), (b) 113% (3.56 Å) e em (c) 158% (5.0 Å) do raio original do tubo. As linhas mais externas e as linhas mais internas correspondem a 0.28 e/ Å³ e 0.02 e/ Å³, respectivamente, sendo o espaçamento usado de 0.02 e/ Å³.*

nossa suposição anterior.

Fizemos esta simulação deslocando o átomo para fora do tubo pois não observamos o rompimento das ligações químicas quando o átomo foi deslocado em direção ao centro do tubo e com esta simulação estaríamos eliminando o problema da interação dos átomos do lado oposto ao átomo deslocado. Portanto a simulação deslocando o átomo para fora do tubo foi feita como um teste, pois estávamos conscientes de que este processo seria muito mais difícil de ser reproduzido experimentalmente. Este teste nos ajudou muito pois observamos que o átomo rompeu a ligação a uma distância superior ao raio do tubo, sendo assim, devemos escolher um tubo com diâmetro maior para estudarmos a formação de vacância induzida em nanotubo.

4.2.3 Estrutura de Bandas para o Tubo (8,0)

Mostramos através das estruturas de bandas variação da diferença dos autovalores entre o HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e o LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) do semiconductor que sem a aplicação da força é da ordem de 0.72 eV, isto pode ser visto na Fig. 4.11. Podemos perceber que a diferença entre o HOMO e o LUMO diminui à medida que estamos aumentando o deslocamento do átomo até 3.29 Å, sendo que a partir deste ponto ocorre uma oscilação e ao final torna-se constante, ou seja, surge um nível desocupado que não se desloca mais com a aplicação da força.

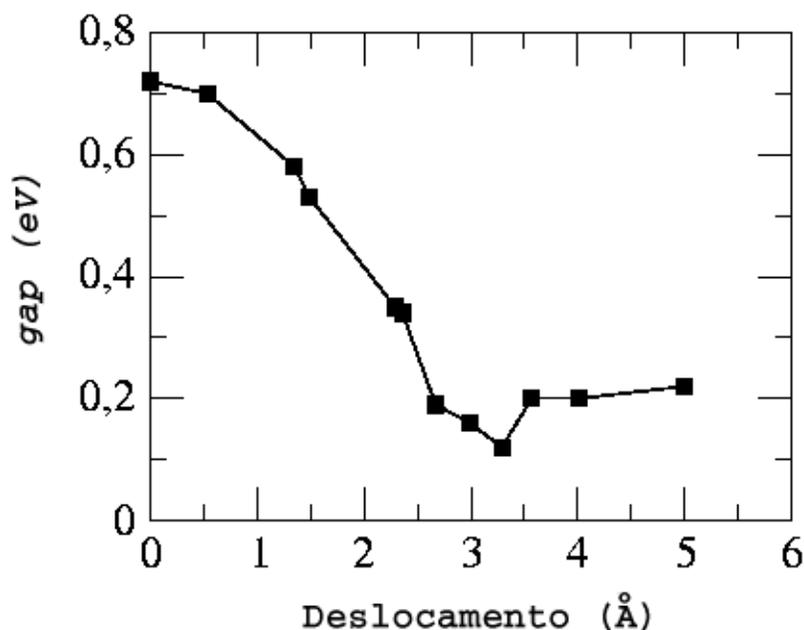


Figura 4.11: *Variação do gap do tubo (8,0) com o deslocamento do átomo.*

Para efeito de comparação determinamos a estrutura de bandas para o tubo (8,0) sem defeito, para o tubo (8,0) com vacância simples e para o tubo (8,0) com vacância induzida. Estes resultados podem ser vistos na Fig. 4.12.

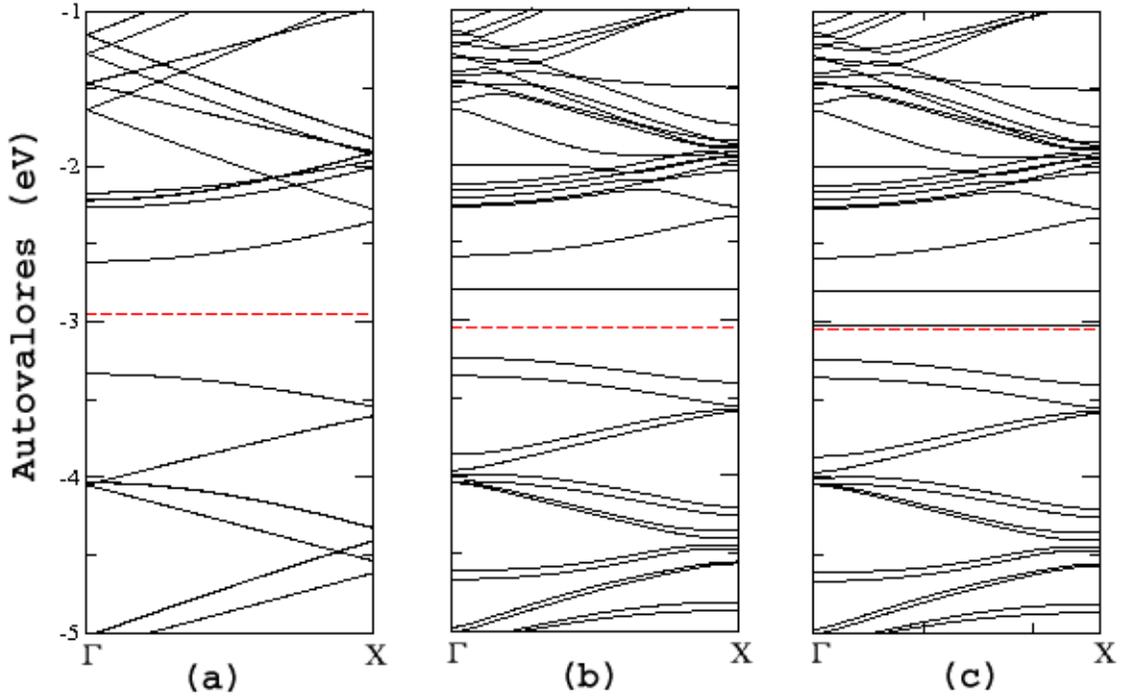


Figura 4.12: *Estruturas de bandas para (a) tubo (8,0) sem defeito, (b) tubo com vacância simples e (c) tubo com vacância mais um átomo fora do tubo. A linha tracejada é o nível de Fermi.*

Na Fig. 4.12 (a) mostramos a estrutura de banda para o tubo (8,0) sem defeito com *gap* de 0.72 eV. Na Fig. 4.12 (b) temos a estrutura de bandas para o tubo com vacância simples, onde podemos observar um nível que surge acima do nível de Fermi. Para uma maior clareza a respeito da localização espacial do nível da vacância, apresentamos a densidade de carga para a região de energia em torno deste nível na Fig. 4.13.

Como podemos notar existe uma grande concentração de carga nos átomos vizinhos ao defeito e esta concentração de carga diminui de intensidade a medida que analisamos os átomos mais afastados da região do defeito. Na Fig. 4.12 (c) percebemos que a estrutura de bandas para o tubo com a vacância induzida tem um nível que localiza-se muito próximo ao nível de Fermi sendo este nível correspondente ao

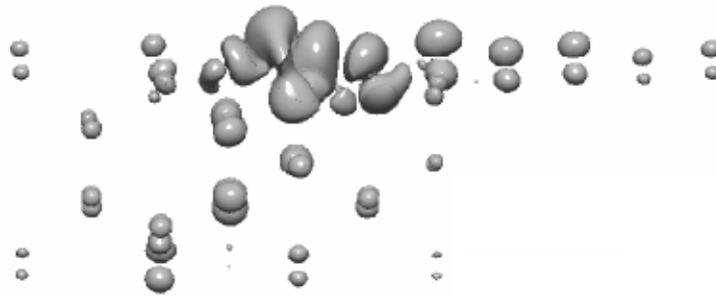


Figura 4.13: *Densidade de carga para a região de energia ao redor do nível da vacância.*

nível atômico e o outro correspondente ao nível da vacância analisado anteriormente. Para nos certificarmos de que estes realmente são os níveis atômicos e da vacância analisamos a densidade de carga usando o mesmo procedimento para a vacância simples. Os resultados estão na Fig. 4.13. Para o nível logo acima do nível de Fermi analisamos a densidade de carga para a energia em torno deste nível e obtivemos que a carga está fortemente concentrada no átomo como pode ser visto na Fig. 4.14(a).

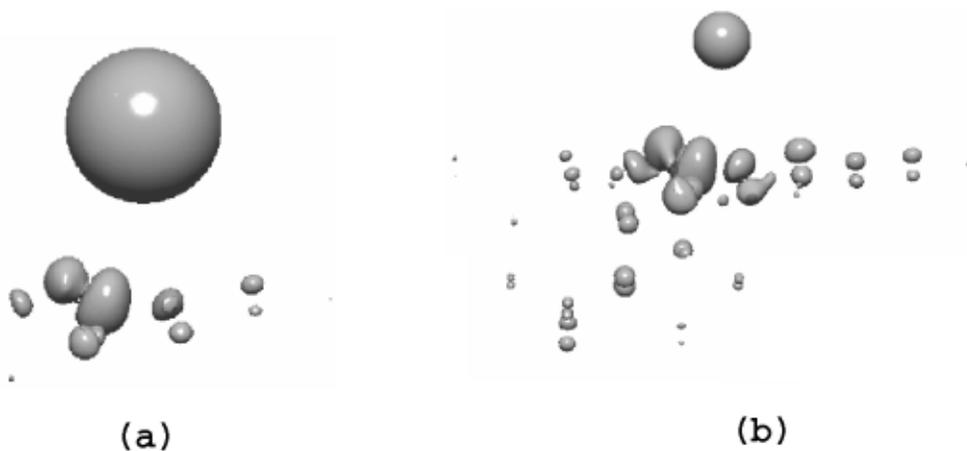


Figura 4.14: *Densidade de carga para (a) região de energia em torno do nível atômico e (b) região de energia em torno do nível da vacância.*

Desta forma podemos dizer que este nível estará presente somente quando tivermos um átomo isolado, pois em um procedimento que induz o defeito, ao final este átomo deverá ser removido por alguma técnica experimental e chegarmos a uma estrutura final idêntica a estrutura da vacância simples. Para o nível da vacância que surge acima do nível atômico também analisamos a densidade de carga para a energia em torno deste nível e podemos perceber que, com excessão de um pouco de carga que está concentrada sobre o átomo deslocado, a concentração de carga sobre o defeito é muito similar ao da vacância simples.

Como nosso objetivo é estudar o problema da vacância induzida em um nanotubo, fizemos o cálculo quando deslocamos o átomo em direção ao centro do tubo, do ponto de vista experimental é este o procedimento mais factível. Estes resultados indicam que um estudo de vacância induzida desta natureza deve ser feito utilizando um nanotubo com diâmetro em torno de 10 Å, como por exemplo um tubo (13,0).

4.3 Análise do Rompimento das Ligações Químicas em um Tubo (13,0)

Como não foi possível observarmos o rompimento das ligações químicas quando deslocamos o átomo de carbono em direção ao centro do tubo (8,0), optamos por usar um tubo com diâmetro maior e o tubo por nós escolhido foi o tubo (13,0), já que o rompimento das ligações químicas para fora em um tubo (8,0) ocorreram a uma distância de 5.0 Å e o tubo (13,0) possui 5.21 Å de raio. Seguindo o mesmo raciocínio do tubo (8,0), podemos pensar que o rompimento das ligações quando deslocamos o átomo em direção ao centro do tubo (13,0) irão ocorrer antes do centro, evitando desta forma a interação dos átomos do lado oposto do tubo com o átomo sobre o

qual a força esta sendo aplicada.

4.3.1 Deslocamento para dentro

Uma análise sistemática foi realizada aplicando uma força sobre um único átomo de carbono, que é assumida como sendo induzida pela ponteira de um microscópio de força atômica. Esta força é aplicada ao átomo em direção ao centro do tubo, de tal maneira que, após cada passo, todo o sistema é relaxado, como descrito anteriormente na Seção 4.1. O resultado final, em termos da força aplicada versus deslocamento do átomo, é mostrado na Fig. 4.15.

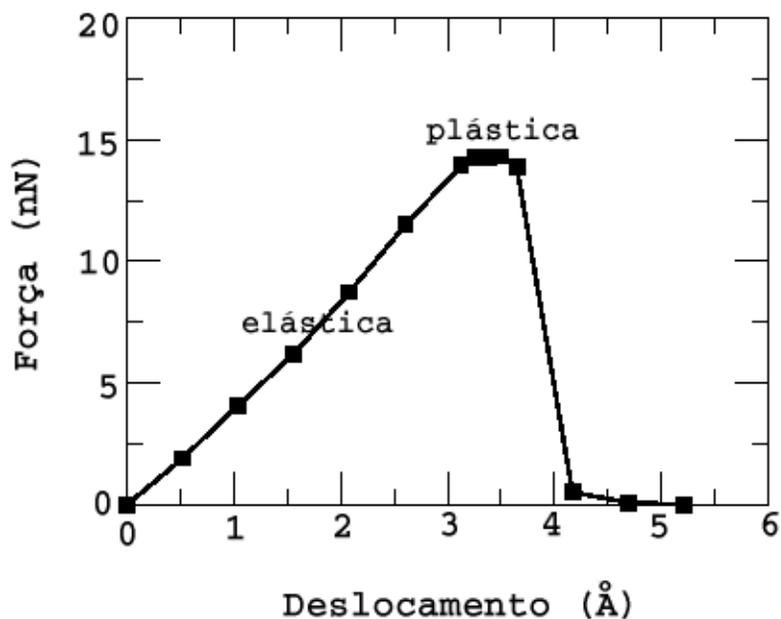


Figura 4.15: *Força versus deslocamento, onde a região linear esta associada com a deformação elástica e a região constante esta associada à deformação plástica.*

A deformação elástica, quando o sistema é capaz de recuperar o tamanho e a forma original após ter sido deformado, ou seja, voltar a sua posição inicial quando a

força for eventualmente removida, ocorre até 3 Å. Uma região constante (patamar) está associada com a deformação plástica e ocorre quando a força aplicada excede o limite elástico. No geral é difícil especificar precisamente o ponto no qual a curva da força versus deslocamento abandona a linearidade e entra na região plástica. Determinados materiais, entre os quais estão inseridos os nanotubos, são caracterizados por uma grande região elástica e uma pequena região plástica, tal como obtivemos na Fig. 4.15. Sabe-se que para a maioria dos materiais, inicialmente a deformação é elástica e acima de um limite específico, quando a deformação excede o limite de validade da lei de Hooke, a deformação plástica vigora, sendo que esta torna-se irreversível pelo fato do material não voltar à sua posição inicial. A partir da região constante ocorre um decaimento abrupto pois as ligações estão rompendo-se até o momento em que a força sobre o átomo deslocado é nula onde ocorre o rompimento total das ligações.

Fazendo a análise para o nanotubo em termos de uma perspectiva de ligações atômicas, a região de deformação plástica corresponde ao rompimento da ligação entre o átomo onde a força é aplicada (C_0) e um de seus átomos vizinhos (C_3) e o enfraquecimento das ligações entre C_0 e os outros dois vizinhos (C_1, C_2). Em nosso caso particular, demonstramos que das três ligações associadas com o átomo C_0 onde a força é aplicada, ocorre primeiro o rompimento da ligação paralela ao eixo do tubo (C_0-C_3), devido ao efeito de curvatura do sistema, como pode ser visto na Fig. 4.16 em três diferentes estágios da força aplicada.

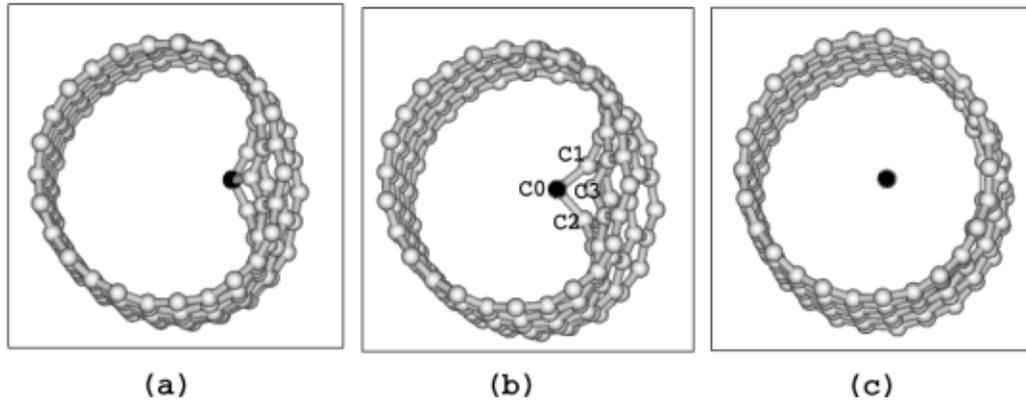


Figura 4.16: *Rompimento das ligações entre o átomo C_0 e seus átomos vizinhos para três deslocamentos diferentes em (a) 50%, (b) 70% e (c) 90% do raio original do tubo.*

Na Fig. 4.16(a) o deslocamento corresponde a 50% do raio do tubo original ou 2.60 Å, sendo que as distâncias de ligações entre C_0-C_1 , C_0-C_2 , C_0-C_3 são 1.51 Å, 1.51 Å e 1.67 Å, respectivamente. Nas Figs. 4.16(b) e 4.16(c) os deslocamentos correspondentes são 70% (3.64 Å) e 90% (4.68 Å), respectivamente. Para o deslocamento de 70% (3.64 Å) as distâncias de ligações entre C_0-C_1 , C_0-C_2 e C_0-C_3 são 1.73 Å, 1.73 Å e 2.28 Å, respectivamente. Podemos observar que existe uma indicação de que o rompimento de uma ligação ocorrerá primeiramente ao longo do eixo do tubo. Depois do rompimento da ligação entre C_0-C_3 , na direção do eixo do tubo, aumentando o deslocamento, ocorre o rompimento das ligações entre C_0-C_1 e C_0-C_2 e uma nova ligação entre C_1 e C_2 é formada, levando à configuração de defeito 5-1DB, idêntico ao caso da reconstrução na vacância simples (Fig. 3.3 (b)). A única diferença é que agora um átomo de C está dentro do tubo e este átomo poderá introduzir níveis eletrônicos no *gap*. Isto será descrito posteriormente quando apresentaremos os resultados para a parte eletrônica.

4.3.2 Análise da Densidade de Cargas

Para elucidar a natureza e a intensidade das ligações envolvidas analisamos as densidades de cargas totais na região de ruptura, antes e após o rompimento.

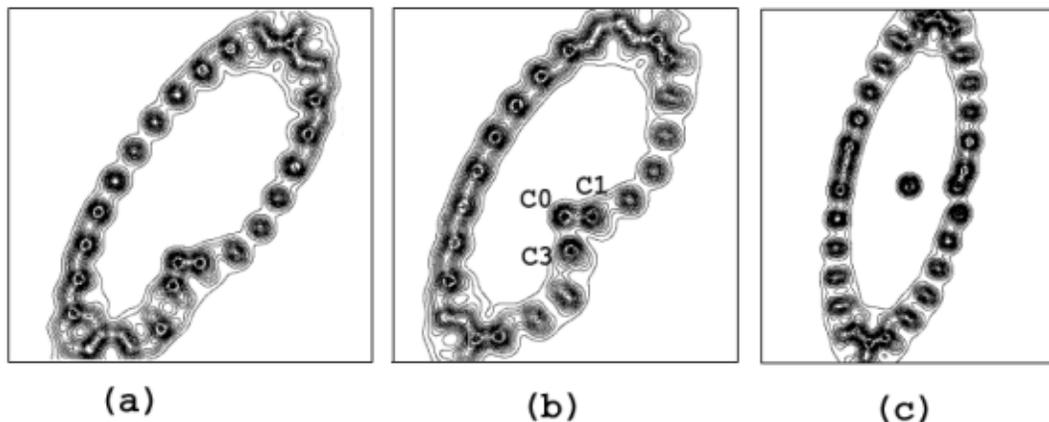


Figura 4.17: Densidades de cargas totais para os respectivos deslocamentos (a) 50%, (b) 70% e (c) 90% do raio do tubo. As linhas mais externas e as linhas mais internas correspondem a $0.25 \text{ e}/\text{Å}^3$ e $0.01 \text{ e}/\text{Å}^3$, respectivamente, sendo o espaçamento usado de $0.01 \text{ e}/\text{Å}^3$.

Na Fig. 4.17 mostramos as densidades de cargas totais nos mesmos estágios da força aplicada indicados na Fig. 4.16. Para analisar as ligações adotamos o plano contendo os átomos C_0 , C_1 e C_3 . A ligação C_0-C_2 não é mostrada neste plano, mas é similar a C_0-C_3 . Observamos na Fig. 4.17(b) que a ligação C_0-C_1 é mais intensa que a ligação C_0-C_3 , ou seja, ocorrerá primeiramente o rompimento da ligação entre C_0-C_3 . Na Fig. 4.17(c) podemos observar o rompimento total das ligações entre o átomo C_0 e seus demais vizinhos.

4.3.3 Estrutura de Bandas

Do ponto de vista das propriedades eletrônicas podemos analisar, como ocorre a variação da diferença em energia entre o HOMO e o LUMO. Quando não existe força aplicada esta diferença corresponde ao *gap* do semiconductor que é de 0.65 eV. Os resultados podem ser vistos na Fig. 4.18. Esta diferença em energia entre o HOMO e o LUMO diminui com o aumento do deslocamento até 3.64 Å e após este ponto ela oscila até tornar-se constante, ou seja, surge um nível desocupado relacionado ao nível do átomo.

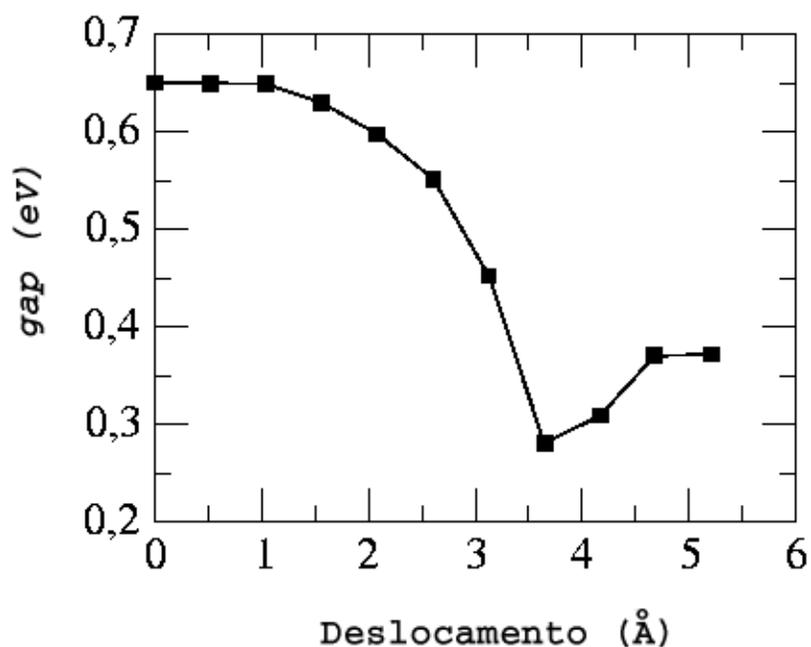


Figura 4.18: Gráfico mostrando a variação do *gap* com o aumento do deslocamento.

Para fins de comparação, fizemos a estrutura de banda para o tubo (13,0) sem defeito, para o tubo (13,0) com vacância simples e para o tubo (13,0) com vacância induzida, como podemos ver na Fig. 4.19.

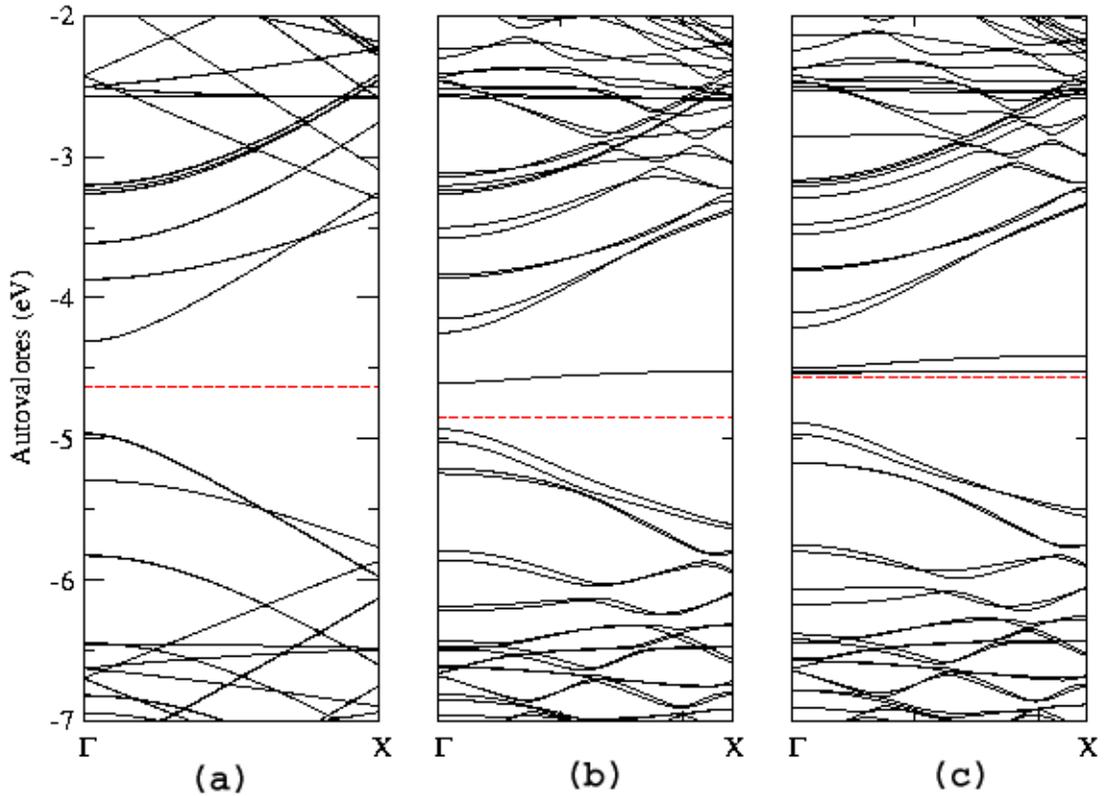


Figura 4.19: *Estrutura de banda para (a) tubo (13,0) sem defeito, (b) tubo com vacância simples e (c) tubo com vacância mais um átomo dentro do tubo.*

A estrutura de bandas calculada para o nanotubo (13,0) sem defeito é mostrado na Fig. 4.19(a). Na Fig. 4.19 (b) mostramos a estrutura de bandas para a vacância simples, a qual apresenta uma característica importante, ou seja, aparece um nível desocupado dentro do *gap*. A densidade de carga para a região de energia ao redor do nível indica que este possui contribuição predominantemente dos átomos que estão ao redor da vacância. A existência de defeitos em materiais pode alterar as características desses materiais, por exemplo, a introdução de níveis de defeitos no *gap*. Nossos resultados confirmam o aparecimento desses níveis. Para uma melhor clareza a respeito da localização deste nível de defeito, apresentamos a densidade de carga para a região de energia em torno deste nível. Como podemos notar existe

uma concentração de carga maior nos átomos vizinhos ao defeito sendo que esta concentração de carga diminui de intensidade a medida que analisamos os átomos mais afastados da região do defeito, isto pode ser visto na Fig. 4.20.

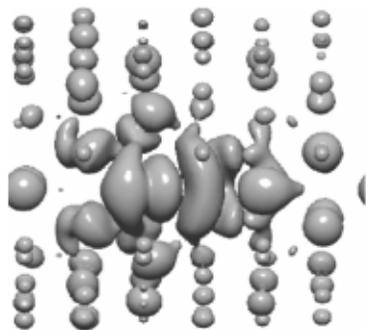


Figura 4.20: *Densidade de carga para a região de energia ao redor do nível da vacância.*

A estrutura de bandas para o tubo com vacância mais o átomo de carbono dentro do tubo é mostrado na Fig. 4.19 (c), onde podemos ver dois níveis desocupados no *gap*. A densidade de carga para a energia em torno do primeiro nível acima do nível de Fermi (linha pontilhada na Fig. 4.19) tem característica associada com o nível do átomo como podemos ver na Fig. 4.21 (a). Desta forma podemos dizer que este nível estará presente somente quando tivermos um átomo isolado, pois em um procedimento que induz o defeito, ao final este átomo deverá ser removido utilizando alguma técnica experimental e chegaremos a uma estrutura final idêntica à da vacância simples. O outro nível que surge acima do nível do átomo apresenta característica associada à vacância. Para certificarmos de que este nível realmente é o nível da vacância analisamos a densidade de carga usando o mesmo procedimento utilizado para a vacância simples como podemos ver na Fig. 4.21 (b). Podemos perceber que com excessão de um pouco de carga que está localizada sobre o átomo deslocado a estrutura do defeito é muito similar à estrutura da vacância simples e isto confirma que este realmente é o nível da vacância.

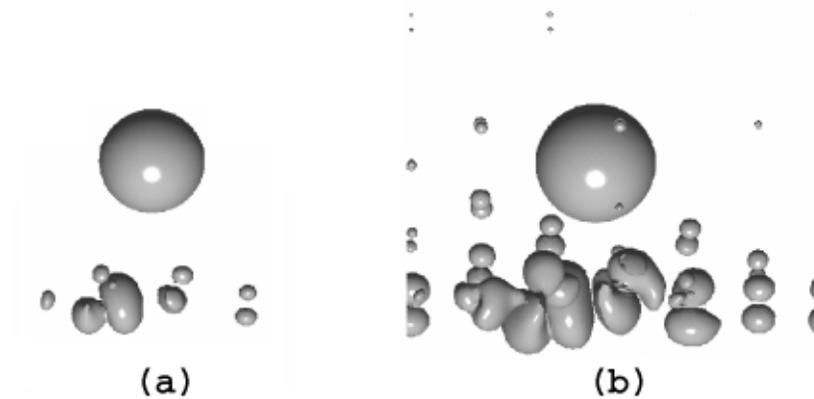


Figura 4.21: *Densidade de carga para (a) região em torno do nível atômico e (b) região em torno do nível da vacância.*

O nível da vacância apresenta uma pequena dispersão que está relacionada com a interação entre os defeitos, pois estamos usando condições periódicas de contorno, assim os defeitos estarão a uma distância de 13.04 \AA , que é o comprimento da célula unitária. No caso do tubo $(8,0)$, com célula unitária de 192 átomos, isto não foi observado, pois os defeitos estão mais distantes um do outro e conseqüentemente não interagem.

4.3.4 Cálculos de Energia de Formação

Nossos resultados confirmam uma grande elasticidade do sistema, tal que o início do rompimento das ligações químicas ocorre para uma força externa aplicada da ordem de 15.0 nN , que pode ser associada a uma determinada energia de formação da vacância.

Para os cálculos de energia de formação usamos o procedimento de cálculo de energia total. Assim, a energia de formação da vacância com um átomo de carbono

dentro do tubo é calculada de acordo com a equação abaixo

$$E_{form}[vac] = E_T[SWNT/vac/1C] + \mu[C] - E_T[SWNT] - E[C] \quad (4.1)$$

onde $E_T[SWNT/vac/1C]$ é a energia total para o tubo com a vacância e um átomo de carbono dentro, $\mu[C]$ é o potencial químico para um átomo de carbono, ou seja, é a energia por átomo obtida para o tubo sem defeito, $E_T[SWNT]$ é a energia total do tubo sem defeito, e $E[C]$ é a energia do átomo de carbono livre.

A energia de formação obtida por nós, para o tubo com o átomo dentro é 6.48 eV. Este resultado é muito próximo ao resultado obtido para a vacância simples (6.26 eV), obtida no Capítulo 3 e usando a equação 3.1. Esta diferença obtida está na ordem de precisão de nossos cálculos. Isto indica uma grande consistência de nossos resultados.

Capítulo 5

Conclusões

O objetivo deste trabalho foi estudar vacâncias simples assim como o processo de formação de vacâncias em nanotubos. Utilizamos para isso dois nanotubos com diferentes diâmetros: o nanotubo (8,0) com 6.30 Å e o nanotubo (13,0) com 10.42 Å de diâmetro.

Inicialmente estudamos vacâncias simples através da remoção de um átomo de C nos nanotubos (8,0) e (13,0). Após removermos o átomo do nanotubo, o sistema passa a conter três ligações pendentes ao redor da vacância não relaxada. Relaxando-se o sistema as estruturas locais reconstroem-se de tal forma que duas das três ligações pendentes recombinaem-se formando um pentágono e um átomo permanece com uma ligação pendente. Este defeito é conhecido na literatura como defeito 5-1DB. Esta configuração foi obtida tanto para o tubo (8,0) assim como para o tubo (13,0), ou seja, o diâmetro do tubo não influencia na configuração final do sistema. Do ponto de vista das propriedades eletrônicas, podemos constatar que este defeito introduz um nível desocupado no *gap*.

Estudamos também o processo de vacância induzida. Usamos inicialmente o tubo (8,0) onde escolhemos um átomo para deslocarmos em direção ao centro do tubo,

variando a posição do mesmo e deixando o sistema todo relaxar. Em cada passo do deslocamento analisamos a força e a geometria ao redor do átomo. Neste caso não constatamos o rompimento das ligações químicas, devido ao fato de escolhermos inicialmente um tubo com diâmetro muito pequeno e desta forma, permitir antes que o rompimento pudesse ocorrer, a interação dos átomos do lado oposto do tubo com o átomo deslocado.

Para observarmos a distância necessária em que ocorre o rompimento das ligações, deslocamos este mesmo átomo para fora do tubo, mesmo reconhecendo que este procedimento seria mais difícil de ser reproduzido experimentalmente. Observamos que o rompimento das ligações químicas ocorrem a uma distância em torno de 5 Å a partir da posição inicial, confirmando o fato de que para um tubo com diâmetro pequeno como o tubo (8,0) não seria observado o rompimento das ligações químicas quando o átomo é deslocado em direção ao centro do tubo.

Desta forma, escolhemos o tubo (13,0) para realizarmos nossos cálculos, pois este tubo possui um diâmetro de 10.42 Å, assim o rompimento das ligações provavelmente deveria ocorrer antes que o átomo atingisse o centro do tubo.

Através dos gráficos da força versus deslocamento, observamos o ponto em que iniciou o rompimento das ligações e o ponto em que ocorreu o rompimento total das ligações químicas. Nestes gráficos obtivemos uma região linear, o que indica que a força aplicada é inicialmente proporcional ao deslocamento, isto está associado a deformação elástica. Quando a região linear cessa, inicia uma região em que a força associada ao deslocamento permanece constante, comportamento associado com a deformação plástica. Esta é a região onde inicia o rompimento de uma das ligações químicas. O *plot* da densidade de carga total indica que o rompimento das ligações é inicialmente ao longo do eixo do tubo.

Do ponto de vista das propriedades eletrônicas, determinamos como variam o *gap* dos nanotubos e as estrutura de bandas para o tubo com vacância simples e

com vacância induzida tanto para o tubo (8,0) com para o (13,0). Para o caso da vacância simples a estrutura de bandas apresenta um nível desocupado dentro do *gap*, associado com a vacância, já para o caso dos tubos com a vacância induzida a estrutura de bandas apresenta dois níveis desocupados no *gap*. O primeiro, logo acima do nível de Fermi, está associado com o átomo deslocado (nível atômico) e o segundo, logo acima do primeiro, é o nível associado com a própria vacância.

Para o cálculo das energias de formação usamos o procedimento de cálculo de energia total. Assim, a energia de formação da vacância simples para o tubo (8,0) é 5.96 eV e para o tubo com a vacância induzida é 5.99 eV. Para o tubo (13,0) a energia de formação da vacância simples é 6.26 eV e para a vacância induzida é 6.48 eV.

Através destes resultados confirmamos a grande elasticidade do tubo descrito na literatura [7, 8] e que o processo de induzir vacância deixa o tubo com a mesma configuração que a obtida quando ocorre uma vacância simples na região próxima à vacância.

Nossos resultados correspondem a tubos *zigzag* (n,0), que são semicondutores. Isto favorece a análise do ponto de vista das propriedades eletrônicas. Para tubos com diferentes quiralidades os resultados deverão ser similares, a exceção é que a primeira ligação a romper-se poderá não ser mais a ligação ao longo do eixo do tubo. Para nanotubos *armchair* (n,m) a primeira ligação a romper-se provavelmente será a a ligação ao longo da circunferência. Isto é fundamental nos resultados existentes na literatura [61] para tubos com diferentes quiralidades onde a reconstrução na vacância simples ocorre com o surgimento de uma nova ligação que não é perpendicular ao eixo do tubo mas faz um certo ângulo que depende da quiralidade do nanotubo.

Referências Bibliográficas

- [1] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991)
- [2] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Goman, R. Savoy, J. Vasquez e R. Beyers, *Nature* **363**, 605 (1993)
- [3] S. Iijima e T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993)
- [4] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tom'aneck, J. E. Fischer e R. E. Smalley, *Am. Sci.* **273**, 483 (1996)
- [5] C. Dekker, *Phys. Today* **52**, 22 (1999)
- [6] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotube*, Imperial College Press (1998)
- [7] A. Krishan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos e M. M. J. Treacy, *Phys. Rev. B* **58**, 14013 (1998)
- [8] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen e J. M. Gibson, *Nature* **381**, 678 (1996)
- [9] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami e A. Zettl, *Am. Sci.* **287**, 1801 (2000)
- [10] H. M. Cheng, F. Li, X. Sun, S. D. M. Brown, M. A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* **289**, 602 (1998)

- [11] L. -C. Quin, S. Iijima, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki e Y. Achiba, Chem. Phys. Lett. **268**, 101 (1997)
- [12] M. Kociak, K. Suenaga, H. Hirahara, Y. Saito, T. Nakahira e S. Iijima, Phys. Rev. Lett. **89**, 155501 (2002)
- [13] R. Saito, A. Jorio, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B **64**, 85312 (2001)
- [14] P. Kim, T. W. Odom, J. Huang e C. M. Lieber, Carbon **38**, 1741 (2000)
- [15] T. W. Odom, J. -L. Huang, P. Kim e C. M. Lieber, Nature **391**, 62 (1998)
- [16] S. Wong, A. Woolley, E. Joselevich, C. Cheung e C. Lieber, J. Am. Soc. **120**, 8557 (1998)
- [17] E. B. Cooper, S. Manalis, H. Fang, H. Dai, K. Matsumoto, S. Minne, T. Hunt e C. F. Quate, Appl. Phys. Lett. **75**, 3566 (1999)
- [18] Y. Saito, S. Uemura e K. Hamaguchi, J. Appl. Phys. **37**, (1998)
- [19] R. L. McCreery, Eletroanal. Chem. 17 (ed. A. J. Bard), Marcel Dekker, New York (1991)
- J. Y. Dai, E. W. Seeling e R. H. Chang, Appl. Phys. Lett. **72**, 2912 (1998)
- [20] P. Hohenberg e W. Kohn, Phys. Rev. **4**, 864 (1964)
- [21] T. Fermi, Proc. Camb. Phil. Soc. **23**, 542 (1927)
- [22] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71**, 1253 (1999)
- [23] W. Kohn e L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, 1133 (1965)
- [24] D. M. Ceperley e B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980)

- [25] O. F. Sankey e D. J. Nikleswsky, Phys. Rev. B **40**, 3979 (1989)
- [26] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. Garcia e J. M. Soler, Phys. Stat. Sol. B **215**, 809 (1999)
- [27] R. Poirier, R. Kari e R. Csizmadia, Handbook of Gaussian Basis Sets, (Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam, 1985)
- [28] L. Kleinman e D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982)
- [29] G. P. Kerker, J. Phys. C **13**, 189 (1980)
- [30] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón e D. Sánchez-Portal J. Phys. Cond. Matter **14**, 2745 (2002)
- [31] N. Troullier e J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991)
- [32] P. L. McEuen, Nature (London) **393**, 15 (1998)
- [33] S. J. Tans, A. R. M. Verscheueren e C. Dekker, Nature (London) **393**, 49 (1998)
- [34] Z. Yao, H. Postma, L. Balents e C. Dekker, Nature (London) **402**, 273 (1999)
- [35] M. Bockrath, W. Liang, D. Bozovic, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Tinkham e H. Park, Science **291**, 283 (2001)
- [36] J. -C. Charlier, T. W. Ebbesen e Ph. Lambin, Phys. Rev. B **53**, 11108 (1996)
- [37] V. Meunier e P. Lambin, Carbon **38**, 1729 (2000)
- [38] A. Rubio, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. **68**, 275 (1999)
- [39] D. Orlikowski, M. B. Nardelli, J. Bernholc e C. Roland, Phys. Rev. B **61**, 14194 (2000)

- [40] D. Orlikowski, H. Mehrez, J. Taylor, H. Guo, J. Wang e C. Roland, Phys. Rev. B **63**, 155412 (2001)
- [41] Y. Xia, Y. Ma, Y. Xing, Y. Mu, C. Tan e L. Me, Phys. Rev. B **61**, 11088 (2000)
- [42] H. J. Choi, J. Ihm, S. Louie e M. Cohen, Phys. Rev. Lett. **84**, 2917 (2000)
- [43] L. Chico, L. X. Benedict, S. G. Louie e M. Cohen, Phys. Rev. B **54**, 2600 (1996)
- [44] A. Hansson, M. Paulsson e S. Stafstrom, Phys. Rev. B **62**, 7639 (2000)
- [45] T. Kostyrko, M. Bartkowiak e G. D. Mahan, Phys. Rev. B **60**, 10735 (1999)
- [46] M. Igami, T. Nakanishi e T. Ando, Physica B **284-288**, 1746 (2000)
- [47] D. Orlikowski, M. B. Nardelli, J. Bernholc e C. Roland, Phys. Rev. Lett. **83**, 4132 (1999)
- [48] C. -H. Kiang, W. Goddard, R. Beyers e D. Bethune, J. Phys. Chem. **100**, 3749 (1996)
- [49] P. M. Ajayan, V. Ravikumar e J. -C. Charlier, Phys. Rev. Lett. **81**, 1437 (1998)
- [50] M. Terrones, H. Terrones, F. Banhart, J. -C. Charlier e P. M. Ajayan, Science **288**, 1226 (2000)
- [51] F. Banhart, Rep. Prog. Phys. **62**, 1181 (1999)
- [52] H. Stahl, J. Appenzeller, R. Martel, P. Avouris e B. Lengeler, Phys. Rev. Lett. **85**, 5186 (2000)

- [53] A. V. Krasheninnikov, K. Nordlund, M. Sirvio, E. Salonen e J. Keinonen, Phys. Rev. B **63**, 245405 (2001)
- [54] Y. Zhu, T. Yi, B. Zheng e L. Cao, Appl. Surf. Sci. **137**, 83 (1999)
- [55] T. W. Ebbessen e T. Takada, Carbon **33**, 973 (1995)
- [56] L. B. da Silva, S. B. Fagan e R. Mota, Nano Lett. **4**, 65 (2004)
- [57] R. J. Baierle, S. B. Fagan, R. Mota, A. J. da Silva e A. Fazzio, Phys. Rev. B **64**, 085413 (2001)
- [58] A. V. Krasheninnikov e K. Nordlund, J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 728 (2002)
- [59] J. P. Perdew e A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981)
- [60] H. J. Monkhorst e J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976)
- [61] A. J. Lu e B. C. Pan, Phys. Rev. Lett. **92**, 105504 (2004)
- [62] R. P. Feynman, Phys. Rev. **56**, 340 (1939)
- [63] O. Sayman, M. Kucuk, U. Esendemir e A. Ondurucu, Journal of Reinforced Plastics and Composites **21**(13), 1205 (2002)
- [64] A. M. Stoneham, P. D. Godwin, A. P. Sutton e S. J. Bull, Appl. Phys. Lett. **72**, 3142 (1998)