



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

**NANOTUBOS DE CARBONO INTERAGINDO COM
SELÊNIO: UMA SIMULAÇÃO DE PRIMEIROS
PRINCÍPIOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Renata da Silva Bergoli

Santa Maria – RS, Brasil

2009

NANOTUBOS DE CARBONO INTERAGINDO COM SELÊNIO: UMA SIMULAÇÃO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

por

Renata da Silva Bergoli

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Física.**

Orientadora: Solange Binotto Fagan

Santa Maria – RS, Brasil

2009

©2009

Todos os direitos autorais reservados a Renata da Silva Bergoli. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita com autorização por escrito do autor.

Endereço: Rua Doutor Bozano 749, apto 202, Centro, Santa Maria, RS, 97015-001

Fone (0xx)55 3222-5673; E-mail: re_bergoli@hotmail.com

**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

**NANOTUBOS DE CARBONO INTERAGINDO COM SELÊNIO: UMA
SIMULAÇÃO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

elaborada por
Renata da Silva Bergoli

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Física

Comissão Examinadora:

Solange Binotto Fagan, Dr.^a.
(Presidente/Orientadora)

Celso Arami Marques da Silva, Dr. (UFSM)

Eduardo Bedê Barros, Dr. (UFC)

Santa Maria, 15 de janeiro de 2009.

Dedico este trabalho em especial minha mãe e meu pai. Dedico também a meus irmãos Giovani e Ricardo, minha vó, ao Thiago, a Juliana, a Soninha, a Nininha e a todos os meus amigos que me deram muita força nesses últimos tempos.

Mãe, por mais que Deus quis você perto dele, jamais me esquecerei do teu incentivo, teu carinho, tua palavra amiga, do teu beijo, da tua beleza, da tua inteligência, de teu colo, do teu cheiro, do teu sorriso, do teu abraço, da tua paciência, da tua proteção e de teus ensinamentos.

Enfim ... DO TEU JEITO DE SER MÃE.

Te amo Mãe.

AGRADECIMENTOS

- À Deus, por me acompanhar sempre em todos meus afazeres;
- À Prof^a. Dr^a. Solange B. Fagan, pela orientação, amizade, incentivo, apoio, ensinamentos, conselhos, e principalmente por fazer parte da minha formação acadêmica e profissional;
- À Prof^a. Dr^a. Ivana Zanella, não só pela revisão do meu trabalho, mas também pelos ensinamentos e também por sanar muitas dúvidas;
- Ao Leandro B. da Silva, pela amizade e também pela contribuição neste trabalho;
- Aos professores do Departamento de Física da UFSM que de alguma forma me apoiaram para minha formação, em especial o Prof. Dr. Celso da Silva, o Prof. Dr. Paulo C. Piquini e ao Prof. Dr. Rogério J. Baierle;
- Ao coordenador do Curso de Pós-Graduação em Física, Prof. Dr. Luiz F. Schelp;
- À secretária da Pós-Graduação em Física, Saionara, pela prestatividade;
- Aos meus colegas do LEELMAT, pela amizade, pelos materiais emprestados e pelas discussões;
- Às minhas colegas Jussane Rossato e Vivian M. Menezes não só pela amizade, mas também pela troca de idéias e ajuda nos trabalhos;
- Aos colegas do mestrado de Nanociências da UNIFRA pelas discussões nos seminários;
- À CAPES pelo apoio financeiro durante minha formação;
- Ao CENAPAD – SP, pela disponibilidade para a realização dos cálculos;
- À todos meus familiares, que nunca deixaram de me apoiar e se preocupar com o andamento deste trabalho e também das minhas decisões;
- À todos meus amigos de todos os lugares, meu sincero agradecimento pelo apoio, incentivo, carinho e pela força que não se cansaram de me passar nesses últimos meses.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

NANOTUBOS DE CARBONO INTERAGINDO COM SELÊNIO: UMA SIMULAÇÃO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

AUTORA: RENATA DA SILVA BERGOLI
ORIENTADORA: SOLANGE BINOTTO FAGAN
Santa Maria, 15 de janeiro de 2008.

Nesta dissertação apresentamos o estudo teórico da interação de nanotubos de carbono semicondutores (8,0) de paredes simples (SWNT) com nanoestruturas de selênio utilizando cálculos de primeiros princípios fazendo uso da teoria do funcional da densidade. Para a adsorção dos átomos de selênio nos SWNTs escolhemos três possíveis configurações iniciais com os átomos de selênio nas posições (i) BC (centro da ligação); (ii) HC (centro do hexágono) e (iii) TOP (em cima do átomo de carbono). Para essas configurações analisamos a adsorção de selênio atômico, dímeros e fios nos nanotubos, sendo que em algumas estruturas tivemos uma adsorção física (interação fraca), enquanto que em outras tivemos uma adsorção química (interação forte), dependendo de como essas estruturas foram funcionalizadas. Nas configurações que tiveram interações físicas, não observamos mudanças significativas nas propriedades eletrônicas não ocorrendo hibridização entre os orbitais do nanotubo e dos átomos de selênio. Entretanto, nas configurações que tiveram interações químicas observamos alterações significativas nas propriedades eletrônicas, ou seja, nas bandas de energia percebemos uma hibridização relevante dos níveis de selênio e do tubo próximos ao nível de Fermi. Entretanto, na análise das propriedades estruturais, também observamos mudanças nas distâncias finais dos selênios atômicos, dímeros e fios quando comparadas com as distâncias iniciais considerando o selênio mais próximo ao carbono do SWNT. Dessa forma, trabalhos experimentais da literatura têm demonstrado a importância de um entendimento teórico das propriedades estruturais e eletrônicas de Se interagindo com SWNTs, o que nos leva a querer conectar resultados teóricos com experimentais.

Palavras-chave: nanotubos de carbono; primeiros princípios; funcionalização; configurações.

ABSTRACT

Master's Dissertation
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

CARBON NANOTUBES INTERACTING WITH SELENIUM: A SIMULATION OF FIRST PRINCIPLES

AUTHOR: RENATA DA SILVA BERGOLI
ADVISER: SOLANGE BINOTTO FAGAN
Santa Maria, January 15th 2009.

This work presents a theoretical study about the interaction between semiconducting carbon nanotubes (8,0) single-wall (SWNT), with selenium nanostructures by first principles calculations using the density functional theory. To simulate the adsorption of selenium atoms on SWNTs are done with three initial configurations with the selenium atoms in positions (i) BC (C-C bond); (ii) HC (hexagonal center site) and (iii) TOP (above the carbon atom). For these configurations we analyze the adsorption of atomic, dimer and wire selenium on SWNTs and for some structures it was observed a physical adsorption (weak interaction) while for others a chemical adsorption (strong interaction) is observed depending on how these structures were functionalized. In the configuration on which a physical interaction is achieved, no considerable changes on the electronics properties are seen, as a consequence of the absence of hybridization between the SWNTs and selenium orbitals. Never the less, in the arrangements with chemical interactions significant alterations are verified on the electronic properties, in other words, a relevant hybridization of the selenium levels and the tube band near to the Fermi energy is noticed. However, analyzing the structural properties, we also observed changes on the final distances of selenium atoms, dimer and wires when compared with the initials distances. In that way, experimental literature works had demonstrated the importance of a theoretical understanding of structures and electronics properties of selenium interacting with SWNTs, making relevant the connection between the theoretical results and the experiments.

Keywords: carbon nanotubes; first principles calculation; electronics properties.

SUMÁRIO

| | |
|-------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 10 |
| 2 O CARBONO..... | 12 |
| 2.1 Hibridização do Carbono | 12 |
| 2.2 Formas Alotrópicas..... | 15 |
| 2.2.1 Grafite..... | 15 |
| 2.2.2 Diamante..... | 17 |
| 2.2.3 Amorfo..... | 18 |
| 2.2.4 Fullerenos..... | 19 |
| 2.2.5 Nanotubos de Carbono..... | 20 |
| 3 NANOTUBOS DE CARBONO..... | 22 |
| 3.1 Propriedades dos Nanotubos..... | 22 |
| 3.1.1 Propriedades Eletrônicas dos Nanotubos (NTC)..... | 26 |
| 3.2 Métodos de preparação..... | 28 |
| 3.2.1 Descarga por arco..... | 29 |
| 3.2.2 Ablação por Laser..... | 30 |
| 3.2.3 Decomposição química de Vapor..... | 32 |
| 3.3 Funcionalização de Nanotubos..... | 33 |
| 4 SELÊNIO..... | 35 |
| 4.1 Nanofios de Selênio Hexagonal..... | 37 |
| 4.2 Nanofios de Selênio Trigonal (<i>t</i>- Se)..... | 38 |
| 5 METODOLOGIA..... | 41 |
| 5.1 A Equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos..... | 41 |
| 5.2 Aproximação de Born-Oppenheimer..... | 43 |
| 5.3 Teoria do Funcional da Densidade..... | 44 |
| 5.3.1 Aproximação de Thomas – Fermi..... | 45 |
| 5.3.2 Teoremas de Hohenberg e Kohn..... | 45 |
| 5.3.3 Equações de Kohn – Sham..... | 47 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 5.3.4 Funcionais de Troca e Correlação..... | 49 |
| 5.3.4.1 Aproximação LDA (<i>Local Density Approximation</i>)..... | 49 |
| 5.3.4.2 Aproximação GGA (<i>Generalized Gradient Approximation</i>)..... | 50 |
| 5.4 Pseudopotencial..... | 50 |
| 5.5 Programa Siesta..... | 55 |
| 5.5.1 Hamiltoniano Eletrônico..... | 55 |
| 5.5.2 Supercélulas..... | 57 |
| 5.5.3 Orbitais Atômicos..... | 58 |
| 5.5.3.1 Número de Orbitais por Átomo..... | 59 |
| 5.5.3.2 Alcance dos Orbitais..... | 59 |
| 5.5.3.3 Forma de Confinamento dos NAO's..... | 60 |
| 6 RESULTADOS..... | 61 |
| 6.1 Procedimento dos Cálculos..... | 61 |
| 6.2 Selênio Atômico Adsorvidos com Nanotubos de Carbono..... | 63 |
| 6.3 Dímeros de Selênio Adsorvidos com Nanotubos de Carbono..... | 67 |
| 6.4 Fio de Selênio Adsorvidos com Nanotubos de Carbono..... | 71 |
| 7 CONCLUSÕES..... | 75 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA..... | 77 |

1 INTRODUÇÃO

O carbono é um elemento que possui propriedades especiais, sobretudo, em relação às suas ligações químicas. Quando átomos de carbono se ligam entre si, compostos com estruturas e propriedades inteiramente distintas podem ser gerados, como é o caso do grafite e do diamante. Este comportamento se deve as diferentes hibridizações que o carbono pode assumir (sp^3 , sp^2 e sp). Tal elemento pode ainda, formar estruturas fechadas, contendo dezenas de átomos, como é o caso dos fulerenos e nanotubos de carbono. Além disso, o carbono é um dos elementos mais abundantes existentes na natureza, onde se encontra livre em duas formas alotrópicas principais: grafite e diamante.

Em 1985 foi descoberta uma nova forma alotrópica de carbono elementar conhecida como fulereno [1], cuja geometria é formada por 60 átomos de carbono, arranjados em pentágonos e hexágonos, formando uma espécie de “bola de futebol”. As pesquisas científicas envolvendo os fulerenos cresceram significativamente após a sua descoberta, principalmente no que diz respeito ao desenvolvimento de novos métodos de síntese, funcionalização e estudo das suas propriedades. Isto ocasionou um maior interesse no estudo de estruturas baseadas em carbono puro, levando à descoberta de uma série de novas formas, incluindo principalmente os nanotubos de carbono (NTC).

Em 1991, os nanotubos de carbono foram descobertos por Iijima [2]. Por vezes também denominados fios quânticos, podem ser formados enrolando-se uma folha de grafeno obtendo-se, dependendo das condições de síntese, estruturas consistindo de uma única camada de carbono grafítico, sendo denominadas nanotubos de paredes simples (SWNT); ou de uma série de cilindros concêntricos e fechados, sendo denominadas nanotubos de paredes múltipla (MWNT). Durante o processo de enrolamento, são obtidos nanotubos de diferentes helicidades, com diferentes simetrias do tipo *zig-zag*, *armchair* ou quirais. Parâmetros importantes na definição de propriedades eletrônicas são, por exemplo, o diâmetro do tubo e o ângulo quiral.

Estes materiais apresentam grande estabilidade química, alta resistência mecânica e propriedades elétricas, que podem ser semicondutoras ou metálicas, dependendo apenas de fatores geométricos (diâmetro e quiralidade) do tubo. Estas características tornam esse material um forte candidato para aplicação em dispositivos químicos, compósitos estruturais, materiais para dispositivo de emissão de campo, suporte catalítico, dispositivos eletrônicos, entre outros considerando que os nanotubos funcionalizados podem ter propriedades

eletrônicas e mecânicas que são substancialmente diferentes dos nanotubos não funcionalizados, e este fenômeno é explorado para as aplicações em escala nanométrica devido a sua grande resistência e flexibilidade mecânica [3].

Devido a essa gama de aplicações e propriedades, os NTCs são foco de numerosas investigações. A reunião de tais propriedades em uma única estrutura ativa a imaginação de cientistas, sendo que a manipulação química dos NTCs, especialmente a funcionalização de suas paredes, tornou-se recentemente uma área fundamental para aplicações tecnológicas.

O selênio, por outro lado, está recebendo atualmente uma grande atenção na comunidade científica, principalmente devido às suas propriedades biológicas, pois, as pesquisas estão mostrando que compostos a base de selênio agem como antioxidantes de enzimas que protegem as células contra os efeitos dos radicais livres, sendo também essenciais para o funcionamento do sistema imunológico e glândulas de tireóide. Além disso, em termos de propriedades eletrônicas, o selênio demonstra uma ação fotovoltaica, onde a luz é convertida diretamente em eletricidade, e ação de fotocondutividade onde a resistência elétrica se reduz com o aumento da iluminação. Desta forma, a associação de NTCs com nanoestruturas de selênio torna-se um tópico de grande interesse do ponto de vista nano- e biotecnológico. Atualmente, foram obtidos compostos de selênio adsorvidos em NTCs [4, 5], a fim de investigar as propriedades eletrônicas e estruturais que os tornam candidatos para uma série de aplicações.

Neste trabalho avaliamos a interação de selênio atômico, dímeros e fios em SWNTs em diferentes configurações, sendo esses tubos semicondutores do tipo (8,0). Este estudo é baseado na avaliação das propriedades estruturais e eletrônicas dos compostos de selênio adsorvidos nos nanotubos, baseando-se na teoria do funcional da densidade por meio do código computacional SIESTA. Observamos que o selênio atômico, quando adsorvido na superfície do nanotubo, permanece no sítio entre uma ligação C-C, com uma energia de ligação da ordem de 2,8 eV. Da mesma forma, quando são adsorvidos em configurações de dímeros e fios essa energia de ligação sofre um decréscimo. Também observamos que nos casos estudados a adsorção do selênio causa modificações nas propriedades eletrônicas originais do nanotubo semicondutor, como veremos nos próximos capítulos desta dissertação.

2 O CARBONO

O carbono é um elemento químico de grande abundância na natureza e muito importante na formação de muitos materiais orgânicos e inorgânicos. Quanto à sua disposição na tabela periódica, o carbono pertence ao grupo 4A, apresenta caráter não-metálico e é tetravalente, com distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$. Os dois elétrons da primeira camada que ocupam o orbital s são classificados como elétrons internos e/ou elétrons de caroço e não participam das ligações químicas desse átomo. Os quatro elétrons da camada de valência podem ser combinados, formando orbitais híbridos que permitem ao carbono formar até quatro ligações idênticas.

O carbono existe em várias formas polimórficas e também no estado amorfo. Pode ser encontrado em diferentes formas alotrópicas estáveis tais como o grafite, o diamante, os fulerenos e os nanotubos. As fases amorfas são o carvão, o carbono vítreo, fibras de carbono e o próprio carbono amorfo. Toda essa diversidade de estruturas e conseqüentemente de propriedades físico-químicas estão relacionadas com a capacidade do átomo de carbono em se apresentar nos três diferentes estados eletrônicos híbridos sp , sp^2 e sp^3 ao formar ligações químicas.

2.1 Hibridização do Carbono

O carbono possui número atômico seis ($Z=6$), o que lhe confere a seguinte configuração eletrônica no estado fundamental: $1s^2 2s^2 2p^2$. A partir desta configuração, um átomo de carbono apresenta quatro elétrons de valência (configuração $2s^2 2p^2$), podendo estar hibridizado de três formas diferentes, ou seja, sp , sp^2 e sp^3 . A formação dos orbitais híbridos sp , sp^2 e sp^3 no carbono é devido a sobreposição dos orbitais s e p da camada de valência.

A mistura de um orbital 2s com um ou mais orbitais $2p^n$ é chamada de hibridização sp^n . Com isso, 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.

a) Hibridização sp^3

Os orbitais do tipo sp^3 são formados quando os orbitais s e os componentes do orbital p (p_x , p_y , p_z) adquirem a mesma energia atingindo um denominado estado excitado. Um dos

primeiros estados excitados corresponde à configuração $2s^1 2p^3$, na qual um elétron ocupa o orbital $2s$ e os outros três o orbital $2p(p_x, p_y, p_z)$.

Na configuração sp^3 , o resultado são quatro orbitais mistos, fazendo apenas ligações saturadas (tipo σ) de estrutura tetragonal (Figura 1) formando ângulos de $109,5^\circ$. Como exemplo, temos o metano CH_4 , onde temos 4 ligações simples do tipo sp^3 , formando somente ligações sigmas (σ) entre os átomos de carbono e hidrogênio.

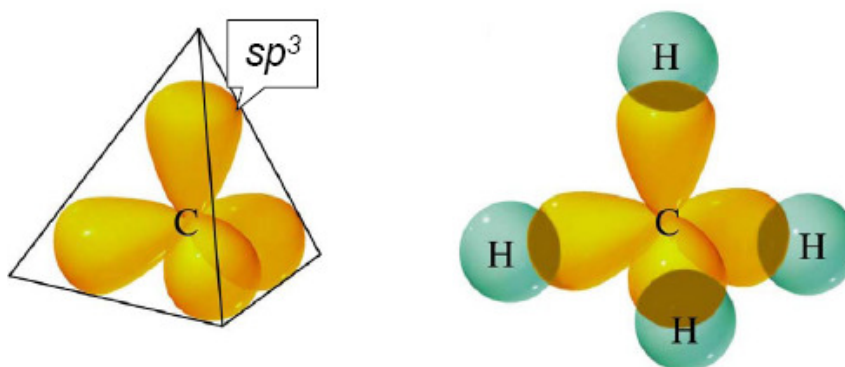


Figura 1: Orbitais híbridos sp^3 formando ligações σ . À direita temos o exemplo da molécula do metano (adaptado de [6]).

b) Hibridização sp^2

Neste caso, três dos quatro elétrons de valência estão em orbitais sp^2 trigonalmente direcionados formando ligações σ com os átomos de carbono no plano xy . A mistura de um orbital s com dois orbitais p (pertencentes a um mesmo átomo) resulta em 3 novos orbitais denominados híbridos sp^2 [7].

O quarto elétron se situa em um orbital π normal ao plano das ligações σ . As ligações não saturadas π formadas com um ou mais orbitais π dos vizinhos são mais fracas que as ligações σ . Os três orbitais híbridos sp^2 situam-se num mesmo plano formando ângulos de 120° entre si (geometria plana triangular) (Figura 2).

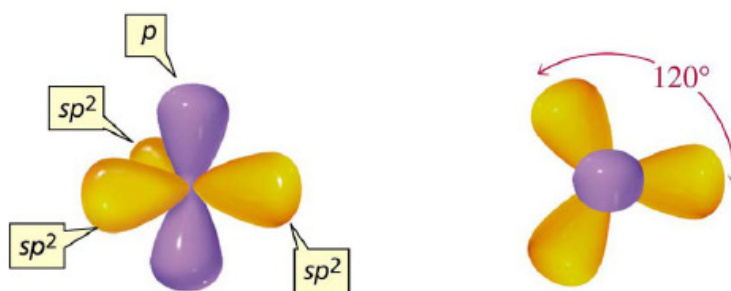


Figura 2: Orbitais híbridos sp^2 com estrutura trigonal plana (adaptado de [6]).

O orbital p “puro” do C do tipo sp^2 é o responsável pela ligação covalente do tipo π . Como exemplo, temos a molécula de eteno ou etileno ($H_2C = CH_2$). Neste caso, os dois átomos de C encontram-se ligados por uma dupla ligação (uma ligação sigma sp^2-sp^2 e uma ligação π). Cada átomo de C encontra-se ligado a dois átomos de H (duas ligações sigma $s-sp^2$).

c) Hibridização sp

Já no carbono com hibridização sp , dois elétrons formam dois orbitais híbridos simétricos (ligações σ) e os dois elétrons restantes formam duas ligações do tipo π . A configuração estrutural para a hibridização sp é linear, com um ângulo de 180° entre as ligações (Figura 3).

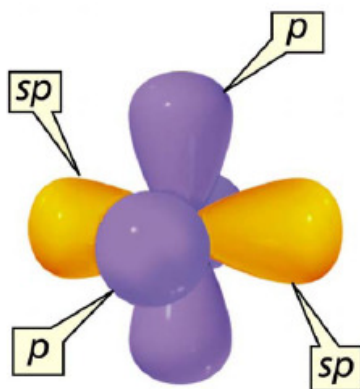


Figura 3: Orbitais sp que constituem a estrutura planar (linear) (adaptado de [6]).

Essa mistura de um orbital s com um orbital p, produz dois novos orbitais denominados híbridos sp . Os orbitais híbridos sp surgem em carbonos com duas duplas ou com uma tripla ligação. Na ligação tripla teremos uma ligação σ e duas π , como é o caso da molécula de acetileno ou etino ($HC \equiv CH$). Em torno dos átomos de C existem dois orbitais híbridos sp e

dois orbitais p “puros”. Os dois orbitais híbridos se ligarão através de ligações sigma s-sp (H-C) e sigma sp-sp(C-C).

Os dois orbitais p de cada carbono se ligarão produzindo duas ligações π entre os carbonos (resultando numa tripla ligação entre os dois carbonos).

2.2 Formas Alotrópicas

Quando átomos de carbono se ligam entre si, compostos com estruturas e propriedades inteiramente distintas podem ser gerados. Tudo depende da natureza da ligação entre dois carbonos adjacentes. Isto é devido a seus quatro elétrons de valência.

Pode ser encontrado na natureza em diversas formas alotrópicas, como grafite, diamante, carbono amorfo, fulerenos ou nanotubos.

As características de cada um dos alótropos de carbono citados anteriormente, suas principais propriedades e as diferenças básicas existentes entre eles serão discutidas detalhadamente a seguir.

2.2.1 Grafite e Grafeno

O grafite é um material formado por átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal planar que é empilhada de modo a formar uma estrutura tridimensional. Para cada camada isolada do grafite dá-se o nome de grafeno. Além disso, é um material lamelar que apresenta uma estrutura cristalina hexagonal altamente anisotrópica, exibindo um brilho semimetálico.

A estrutura cristalina do grafite é formada por várias camadas gráficas, sendo que nestas camadas os átomos de carbono estão arranjados de forma a constituir uma espécie de “colméia”. Os átomos de carbono encontram-se distribuídos por ligações covalentes com seus três vizinhos no mesmo plano através de uma ligação tipo σ , onde a distância entre estes átomos no plano basal é de 1,42 Å formando um ângulo de 120°, e a hibridização é do tipo sp^2 . A distância interplanar entre duas camadas (ou folhas) de grafite consecutivas ao longo do plano é de 3,35 Å [8] (quase duas vezes maior que a distância de ligação C-C) (Figura 4), sendo que as interações entre os átomos de carbono de camadas distintas são formadas por forças fracas do tipo van der Waals, onde no eixo temos a ligação fraca, tipo π . Estas fracas interações permitem que uma folha de grafite possa deslizar (na ausência de vácuo) sobre

outra camada de grafite, o que garante uma ótima propriedade lubrificante para estes materiais.

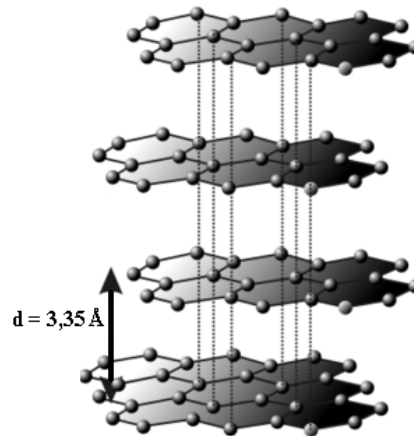


Figura 4: Representação da estrutura cristalina hexagonal do grafite vista de lado.

No plano, o grafite é um bom condutor elétrico, pois os elétrons no orbital p_z já não pertencem a nenhum átomo em particular e podem se mover livremente através do cristal. O grafite é um dos materiais mais importantes para utilização em técnicas que utilizem altas temperaturas e tem as seguintes propriedades: alta temperatura de sublimação, baixa densidade, considerável resistência mecânica sob alta temperatura, alta condutibilidade térmica e baixo coeficiente de dilatação térmica, além de ser fácil submetê-lo à usinagem.

O grafite possui ainda ampla aplicação na energia nuclear porque tem propriedades atômicas únicas como capturar nêutrons e por isso retardar a velocidade dos mesmos podendo somente ser fundido a temperatura de 4000 K sob pressão acima de 105 atm [9].

Uma nova forma alotrópica do carbono que possui confinamento do tipo 2D foi recentemente obtida [10, 11] e é conhecida como grafeno, sendo um dos promissores materiais para substituir o Si na indústria eletrônica. A estrutura do grafeno é composta por camadas de carbonos com anéis hexagonais, com distâncias C-C de aproximadamente 1,4 Å. A Figura 5 apresenta um arranjo estrutural de um plano de grafeno infinito.

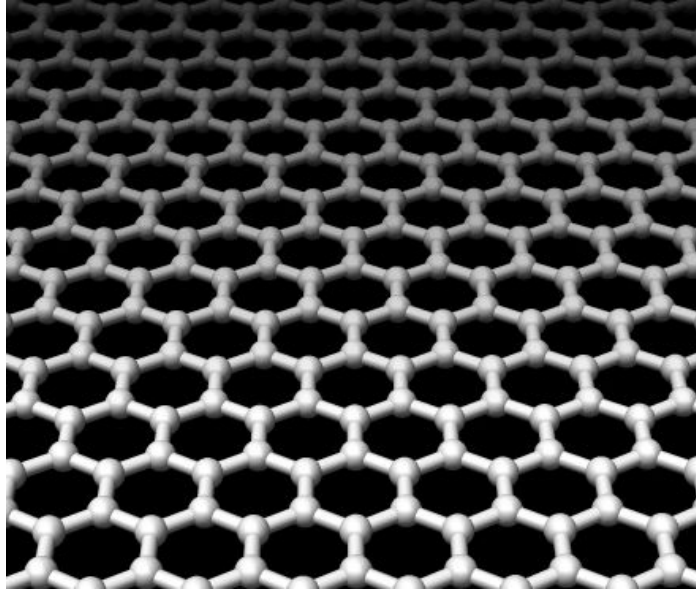


Figura 5. Plano hexagonal de grafeno.

O grafeno sempre foi um material largamente utilizado para descrever as propriedades do grafite, fulerenos e nanotubos de carbono. Como uma primeira aproximação, o grafite é feito de camadas de grafeno, as quais têm uma fraca interação entre si, com distâncias da ordem de $3,4\text{\AA}$ [9].

Além disso, o grafeno possui vantagem, sobre o silício, de funcionar melhor quanto menor o tamanho da estrutura, sem sofrer efeitos de tunelamento. Essa é uma das descobertas mais notáveis sobre o grafeno: ele permanece um metal mesmo na ausência de portadores de carga, os elétrons, um condutor balístico. Dessa forma, o efeito de transporte balístico de elétrons surge exatamente do confinamento destes portadores de carga devido à quantização bi-dimensional no grafeno [10].

2.2.2 Diamante

O diamante (Figura 6) é outra forma cristalina do carbono puro. Consiste integralmente de átomos de carbono com hibridização sp^3 dispostos em uma rede cúbica de face centrada. Devido à coordenação de quatro átomos dentro da rede, as ligações saturadas (tipo σ) no diamante formam uma estrutura rígida tridimensional com o átomo de carbono vizinho e com uma distância interplanar de $1,54\text{\AA}$. O diamante é um material isolante com *band gap* igual a $5,5\text{ eV}$.

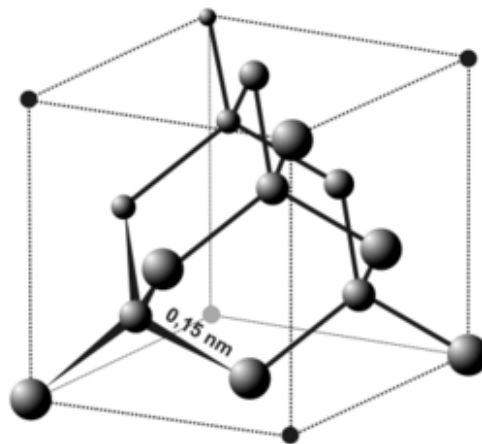


Figura 6: Estrutura cristalina cúbica de um cristal ideal de diamante.

As propriedades físicas do diamante o tornam um material muito atrativo do ponto de vista de suas propriedades físico-mecânicas. Ele é extremamente duro (não deformável) e possui uma condutividade elétrica muito baixa; essas características são devidas à sua estrutura cristalina e às fortes ligações interatômicas covalentes. Além disso, ele possui condutividade térmica alta para um material não metálico, é ópticamente transparente em luz visível e infravermelha do espectro eletromagnético e possui um elevado índice de refração [12].

2.2.3 Amorfo

O carbono amorfo é uma forma de carbono meta-estável. Estado amorfo é o estado sólido da substância que se caracteriza pela isotropia de propriedades e ausência de ponto de fusão. Os materiais amorfos metaestáveis contêm uma mistura de carbono sob a forma hibridizada sp^3 , sp^2 e sp [13], não possuindo em sua estrutura uma ordenação de longo alcance (como os materiais cristalinos), mas podem apresentar uma ordenação de médio alcance.

Com o aumento da temperatura a substância amorfa sofre deformações (“amolece”) e se transforma gradualmente em estado líquido. Na substância amorfa existe a concordância na disposição de partículas vizinhas (ordem à pequena distância) que, com o aumento da distância esta concordância diminui e na distância de algumas constantes de rede do grafite desaparece.

Apesar das dificuldades de se estudar as propriedades de sistemas amorfos do ponto de vista teórico, estes materiais possuem grande interesse tecnológico e industrial, como em

células de combustível e pigmentos, o que justifica os esforços cada vez maiores que tem sido feitos para conhecer sua estrutura e suas propriedades.

2.2.4 Fulerenos

O fulereno é o único alótropo molecular do carbono, ou seja, não são formas com milhares de átomos aglomerados. Foram descobertos em 1985 por Harold Kroto, da Universidade de Sussex (Inglaterra), James Heath, Sean O'Brien, Robert Curl e Richard Smalley [1], estes da Universidade de Rice (Estados Unidos), quando investigavam os tipos de macromoléculas de carbono que poderia se formar em nebulosas no espaço.

O C_{60} é o mais comum e estável dos fulerenos, mas existem dezenas de outras moléculas. A molécula de C_{60} consiste em um icosaedro regular formado por 60 átomos de carbono distribuídos em um arranjo semelhante a uma “bola de futebol” (*buckyballs*) (Figura 7), com 20 hexágonos e 12 pentágonos tendo aproximadamente 7 Å de diâmetro em pentágonos e hexágonos.

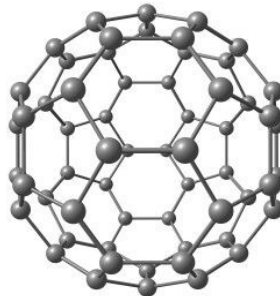


Figura 7: Estrutura do fulereno C_{60} .

Os fulerenos são compostos contendo carbonos hibridizados sp^2 , porém, não de uma forma linear como no grafeno, mas sim de uma forma distorcida devido aos pentágonos, de maneira que os diversos carbonos se inclinam sobre si mesmos e formem uma superfície fechada, ao contrário da superfície aberta do grafeno. O fulereno também pode apresentar estrutura cristalina sendo esta cúbica de face centrada, com uma constante de rede de 14,17 Å e uma distância mínima entre vizinhos C_{60} - C_{60} de 10,02 Å [14].

Hoje, já se conhece novas configurações similares do C_{60} com um número diferente de átomos, como o C_{20} , C_{70} , C_{80} , etc. Em 1996, devido à descoberta dos fulerenos, Kroto, Smalley e Curl obtiveram o prêmio Nobel de Química [15].

2.2.5 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono foram observados por Iijima em 1991[2] como produtos minoritários da síntese dos fulerenos, após utilizar o microscópio eletrônico de transmissão (MET) para visualizar o material carbonoso produzido pelo método de descarga por arco. Na Figura 8 estão representadas as primeiras imagens utilizando a técnica de transmissão de alta resolução (HRTEM – *high resolution transmission electron microscopy*) dos primeiros nanotubos de carbono descritos [2].

O trabalho de Iijima demonstrou estruturas tubulares contendo camadas de grafite concêntricas, distanciando-se entre si por 0,34 nm, diâmetro externo da ordem de 4-30 nm, diâmetro do cilindro mais interno da ordem de 2,2 nm e comprimentos de até 1 μm . Essas estruturas formadas por átomos de carbono dispostos em várias quiralidades foram chamados mais tarde de nanotubos de carbono de múltiplas camadas – MWNT (*Multi-walled carbon nanotube*) [7].

Aproximadamente dois anos mais tarde, em 1993, Iijima e Ichihashi do NEC – Japão e Donald Bethune e colaboradores da IBM – USA [16] sintetizaram nanotubos de carbono de camadas simples - SWNT (*single-walled carbon nanotubes*) [17], independentemente. A técnica usada por eles era baseada em experimentos de arco - vaporização, usando cobalto e/ou ferro e níquel impregnado no ânodo catalisador.

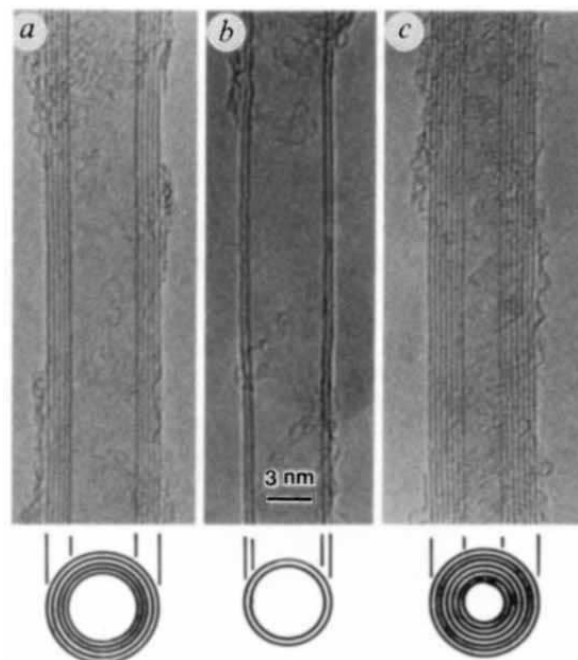


Figura 8 - Fotomicrografia obtida por HRTEM de NTC: (a) 5 camadas de grafite; (b) 2 camadas de grafite; (c) 7 camadas de grafite. Na parte inferior da figura está representada esquematicamente a visão frontal de cada nanotubo [2].

Os nanotubos de carbono são materiais com propriedades mecânicas que os colocam entre os materiais mais fortes, flexíveis e resistentes conhecidos na natureza. Possuem propriedades eletrônicas, podendo ser metálicos ou semicondutores dependendo dos diâmetros ou quiralidades dos tubos [18]. Por isso, hoje a demanda de trabalhos de experimentais e teóricos incluindo os nanotubos de carbono está em crescimento acelerado na comunidade científica.

Abaixo, na Tabela 1 [8] apresentamos resumidamente as propriedades dos alótropos do carbono. Pois, o carbono é o único elemento da tabela periódica capaz de formar isômeros de 0 dimensões (0D) a três dimensões (3D).

Tabela 1: Propriedades dos alótropos do carbono.

| Dimensão | 0D | 1D | 2D | 3D |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------|
| Isômero | C ₆₀ fulerenos | Nanotubos Carbinas* | Grafite Fibras | Diamante C - amorfo |
| Hibridização | sp^2 | sp^2 (sp) | sp^2 | sp^3 |
| Densidade (g/cm ³) | 1,72 | 1,20 - 2,00 2,68 - 3,13 | 2,26 ~2 | 3.52 2,00 - 3,00 |
| Comprimento da Ligação (Å) | 1,40 (C = C) 1,46 (C - C) | 1,44 (C = C) | 1,42 (C = C) 1,44 (C = C) | 1,54 (C - C) |
| Propriedades Eletrônicas | Semicondutor E _{gap} = 1,9 eV | Metal ou Semicondutor E _{gap} → variável | Semimetal | Isolante E _{gap} = 5,47 eV |

A seguir, relatamos detalhadamente as propriedades dos nanotubos de carbono, iniciando pelas propriedades estruturais e seguindo com as propriedades eletrônicas, bem como os principais métodos de preparação de nanotubos de carbono.

* Carbinas: São estruturas de cadeias unidimensionais.

3 NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos de carbono são exemplos de nanomateriais que possuem suas propriedades determinadas pelo tamanho e pela morfologia originando uma sintonia em suas propriedades físico-químicas. Possuem propriedades eletrônicas interessantes, podendo ser metálicos ou semicondutores dependendo dos diâmetros ou quiralidades dos tubos.

Podemos definir estruturalmente um SWNT como uma folha de grafite enrolada em forma cilíndrica, formando um nanotubo, onde a maneira de enrolar o grafeno determina a sua estrutura. Existem inúmeras maneiras de se enrolar uma folha de grafite e formar tubos helicoidais. Dependendo da largura da folha de grafite, esta pode enrolar-se e formar nanotubos com diferentes estruturas e propriedades.

Neste capítulo apresentaremos as principais propriedades dos nanotubos de carbono, iniciando pelas propriedades estruturais e seguindo com as propriedades eletrônicas e também alguns dos métodos de produção destes materiais mais utilizados.

3.1 Propriedades Estruturais dos Nanotubos

Um nanotubo de carbono é uma molécula cilíndrica e oca feita de uma camada singular de carbonos ligados entre si em uma configuração do tipo sp^2 . O seu diâmetro é da ordem de poucos nanômetros e o seu comprimento pode chegar a vários micrômetros. Os extremos destes tubos podem ficar fechados por estruturas tipo fulerenos [7].

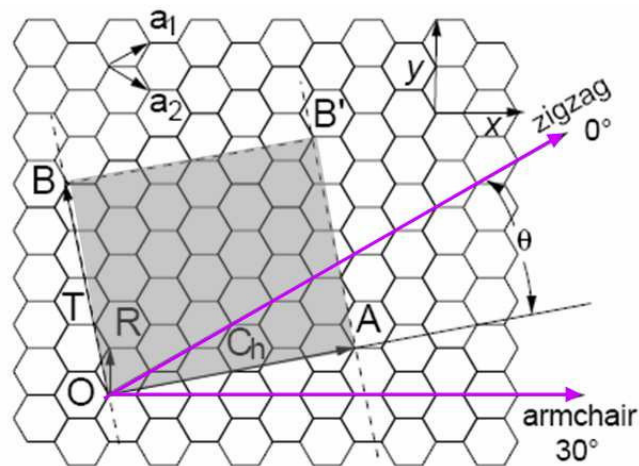


Figura 9: Estrutura hexagonal da rede do grafeno mostrando os vetores da rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , o vetor quiral \vec{C} e o vetor translação \vec{T} .

Usando a estrutura do grafeno, uma rede hexagonal bidimensional de carbono (Figura 9), podemos descrever a estrutura dos nanotubos. A célula unitária é definida pelo vetor quiral \vec{C} , escrito em termos dos vetores de rede do grafeno \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e pelo vetor de translação \vec{T} .

Podemos definir o vetor quiral $O\vec{A}$ que descreve a circunferência do tubo como sendo

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (3.1)$$

em que \vec{C}_h é o vetor quiral também conhecido como vetor Hamada com n e m sendo números inteiros e \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores unitários da rede hexagonal. Conectando os pontos O com A e B com B', uma parte da estrutura de um nanotubo é obtida. O vetor $O\vec{B}$ descreve a direção do eixo do tubo, que é o 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 [19].

A relação entre os vetores da base (\vec{a}_1 e \vec{a}_2) e o parâmetro de rede a é:

$$a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3} \cdot a_{c-c} = \sqrt{3} \cdot (1,42) = 2,46 \text{ \AA} \quad (3.2)$$

A partir do vetor quiral \vec{C}_h determinamos o diâmetro e o ângulo quiral do nanotubo [7].

O diâmetro do tubo é dado por $d_L = \frac{L}{\pi}$, onde L é a medida da circunferência do tubo

$L = |\vec{C}_h|$. Portanto, podemos escrever que

$$d_L = \frac{L}{\pi} = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}. \quad (3.3)$$

O ângulo quiral θ dos NTCs é definido como o menor ângulo entre o vetor quiral e os vetores de base da rede do grafeno, com $0 \leq \theta \leq 30^\circ$, conforme equação a seguir.

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}. \quad (3.4)$$

Com a finalidade de delimitar a célula unitária do nanotubo 1D, é necessário definir um vetor de translação \vec{T} . O vetor \vec{T} é definido como o vetor unitário de um nanotubo de carbono unidimensional. Este é paralelo ao eixo do nanotubo e normal ao vetor quiral \vec{C}_h na folha hexagonal ($O\vec{B}$ na Figura 9). Este pode ser expresso em termos dos vetores base \vec{a}_1 e \vec{a}_2 como:

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2). \quad (3.5)$$

Com base em $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$, as relações do vetor unitário e a equação 3.4, é possível determinar os coeficientes t_1 e t_2 em função de (n, m) com

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, t_2 = \frac{2n+m}{d_R} \quad (3.6)$$

onde d_R é o máximo divisor comum (MDC) de $(2m+n)$ e $(2n+m)$ e é expresso por

$$d_R = \begin{cases} d, & \text{se } (n-m) \text{ não é múltiplo de } 3d \\ 3d, & \text{se } (n-m) \text{ é múltiplo de } 3d \end{cases} \quad (3.7)$$

em que d é o máximo divisor comum de (n, m) [7].

Assim, a célula unitária do nanotubo 1D é delineada pelo retângulo $OAB'B$ definido pelos vetores \vec{C}_h e \vec{T} , enquanto os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 definem a área da célula unitária do grafeno 2D. A magnitude de \vec{T} é

$$T = |\vec{T}| = \frac{\sqrt{3}|\vec{C}_h|}{d_R}. \quad (3.8)$$

Isto permite obter o número de hexágonos por célula unitária N , o que é importante para determinar o número de bandas eletrônicas e modos vibracionais nos SWNTs. O número de hexágonos por célula unitária é dado pela área do retângulo gerado pelos vetores \vec{C}_h e \vec{T} dividida pela área de um hexágono. Isto pode ser definido como uma função de (n, m) como

$$N' = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_R}. \quad (3.9)$$

Aqui é importante levar em conta que cada hexágono da rede hexagonal contém dois átomos de carbono. Desta maneira, o número de átomos de carbono em cada célula unitária do nanotubo é $2N$, ou seja,

$$N = 2N' = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_R} = \frac{4L^2}{a^2 d_R}. \quad (3.10)$$

Na rede direta o vetor unitário é definido por $\vec{R} = (\vec{a}_1, \vec{a}_2)$ em coordenadas x e y [18], onde

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2} \right), \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2} \right). \quad (3.11)$$

Da mesma maneira, os vetores base \vec{b}_1 e \vec{b}_2 da rede recíproca (espaço \vec{K}) resultantes são dados por:

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right), \quad (3.12)$$

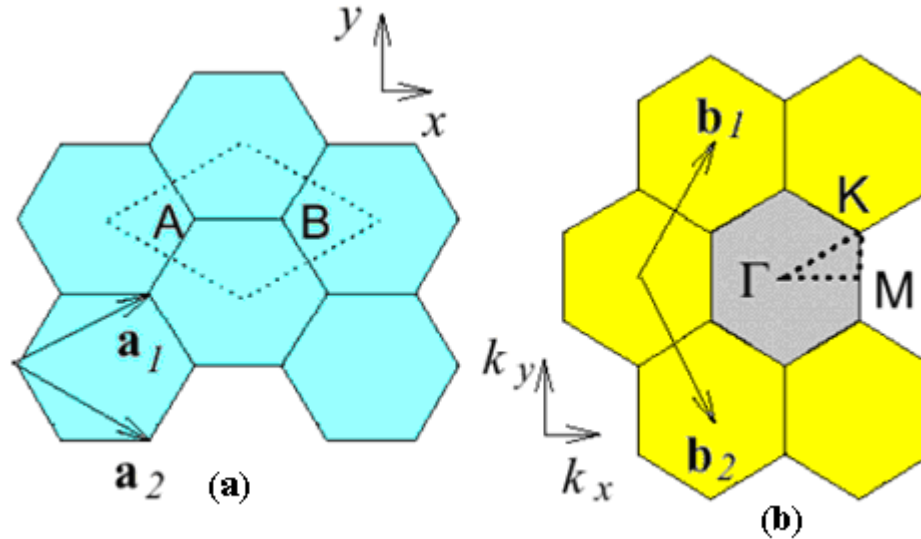


Figura 10: Rede hexagonal, vetores primitivos e célula unitária (a) no espaço real e (b) no espaço recíproco [7].

que correspondem a uma constante de rede de $4\pi/\sqrt{3}a$ no espaço recíproco.

Podemos obter os vetores base que formam a rede recíproca dos nanotubos de carbono e então definir a sua zona de Brillouin que é gerada a partir do losango delimitado pelos vetores de rede do espaço recíproco \vec{b}_1 e \vec{b}_2 [7]. A rede recíproca unidimensional do nanotubo pode ser mapeada em duas dimensões, através dos vetores base \vec{K}_1 e \vec{K}_2 , obtidos da relação $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$, onde \vec{R}_i são os vetores base da rede direta (\vec{C}_h e \vec{T} para $i=1$ e 2 , respectivamente) e \vec{K}_j são os vetores base da rede recíproca. Os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 podem então ser escritos como:

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2), \vec{K}_2 = \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2). \quad (3.13)$$

A direção dos vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 da rede recíproca sofre uma rotação de 30° em relação aos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 da rede hexagonal do espaço real, como indica a Figura 10. Na primeira zona de Brillouin, mostrada em hexágonos na Figura 10(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 através das folhas de grafeno enroladas.

Portanto, se enrolarmos a folha de grafeno podemos obter basicamente três estruturas de nanotubos. Se o ângulo quiral θ for igual a 30° teremos tubos (n, n) chamados *armchair* com $n=m \neq 0$, já se $\theta=0^\circ$ teremos tubos do tipo $(n, 0)$ chamados *zigzag* com $m = 0$ e $n \neq 0$ e os nanotubos com $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ são chamados de *quirais* com $n \neq m \neq 0$ (veja exemplos na Figura 11).

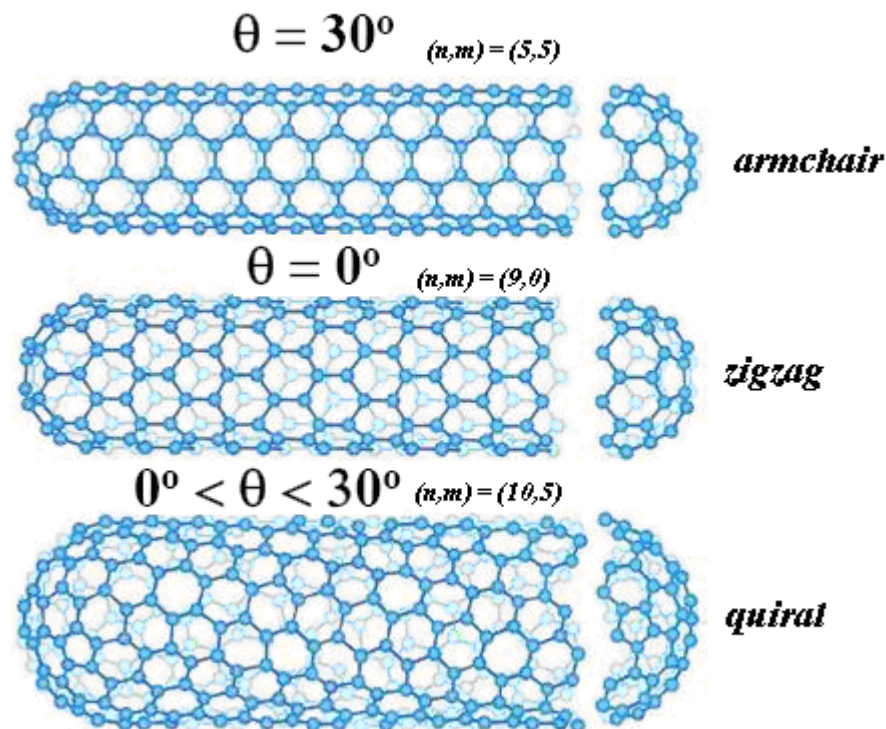


Figura 11: Tipos de estruturas dos nanotubos de carbono de acordo com o ângulo quiral θ (adaptado de [20]).

Podemos dizer que os nanotubos de carbono do tipo *armchair* (n, n) e *zigzag* $(n, 0)$ são chamados aquirais. Os demais nanotubos (n, m) são denominados de quirais [21].

3.1.1 Propriedades Eletrônicas dos Nanotubos de Carbono

Os SWNTs têm propriedades eletrônicas excepcionais, pois possuem o poder de transportar a corrente elétrica. Podem apresentar condutividade metálica, semicondutora ou até supercondutora (a baixas temperaturas), o que está de acordo com as características

estruturais dos nanotubos e portanto são considerados importantes na área tecnológica, em especial para aplicações em dispositivos eletrônicos.

As características eletrônicas dos SWNTs variam em função dos índices de Hamada (n , m) e com o tipo de configuração estrutural. Um nanotubo é metálico quando $(n-m)$ é múltiplo de 3, em caso contrário é semicondutor. Todos os nanotubos do tipo *armchair* (n , n) são metálicos, enquanto que os *zigzag* (n , 0) onde n é múltiplo de 3, são semicondutores de *gap* quase nulo, já todos os outros do tipo *zigzag* onde n não é múltiplo de 3 são semicondutores. Além disso, para os nanotubos semicondutores o *gap* de energia apresenta uma dependência inversa com o aumento do diâmetro dos tubos.

As propriedades eletrônicas dos SWNTs podem ser obtidas a partir da análise da primeira zona de Brillouin (ZB) do grafeno [7]. Uma vez que os nanotubos não são infinitos em todas as direções, as condições de contorno na direção circunferencial do espaço real impõem a quantização dos vetores de onda \vec{k} na direção correspondente do espaço recíproco.

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

A estrutura eletrônica de bandas para os nanotubos de carbono (8,0) semicondutor e (6,6) metálico é mostrada na Figura 12 (a) e (b), respectivamente.

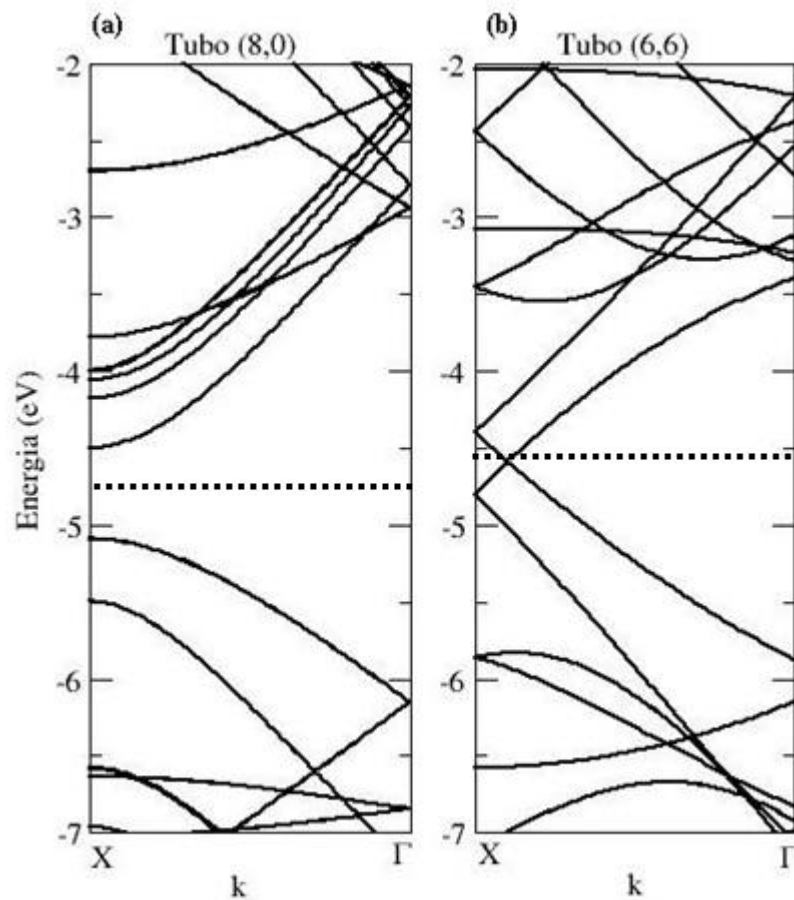


Figura 12: Estrutura de bandas de nanotubos (a) *zigzag* (8,0) semicondutor e (b) *armchair* (6,6) metálico.

Para nanotubos de raios pequenos os efeitos da hibridização dos orbitais σ e π , devido a curvatura, tornam-se relevantes e modificam substancialmente a estrutura eletrônica destes nanotubos. Um exemplo típico é o nanotubo de carbono (6,0) previsto como semicondutor de *gap* quase nulo em cálculos *tight binding*, enquanto resultados *ab initio* (cálculos teóricos) usando teoria do funcional da densidade apontam-no como metálico.

Relatamos a seguir, os métodos de síntese e caracterização de nanotubos mais amplamente utilizados, em especial para os SWNTs.

3.2 Métodos de Preparação de Nanotubos de Carbono

Os métodos de preparação mais utilizados na obtenção de SWNTs são: descarga por arco, ablação por laser e deposição química de vapor (CVD). Métodos de descarga por arco e ablação por laser são baseados na condensação de átomos de carbono gerados pela evaporação (sublimação) de carbono a partir de um precursor sólido, geralmente, grafite de

alta pureza. A temperatura de evaporação envolvida em tais processos aproxima-se da temperatura de fusão do grafite, de 3000 a 4000 °C. Por outro lado, o método de CVD se baseia na decomposição de gases (ou vapores) precursores contendo átomos de carbono, geralmente, um hidrocarboneto, sobre um metal catalisador. A decomposição, geralmente, é realizada em temperaturas abaixo de 1000 °C. O detalhamento de cada um destes métodos será descrito a seguir, juntamente com uma discussão de parâmetros relevantes para cada um deles.

3.2.1 Descarga por arco

O método de descarga por arco é bastante utilizado na preparação de nanotubos de carbono. O princípio deste método é baseado em uma descarga por arco elétrico, gerado entre dois eletrodos cilíndricos de grafite (diâmetro entre 6-10 mm), em uma câmara de aço, geralmente, contendo um gás inerte [22] (Figura 13). Os dois eletrodos de grafite (cátodo e ânodo) são mantidos a uma distância suficientemente pequena um do outro (<1 mm), para que a corrente passe e, desta maneira, gere um plasma entre eles. A temperatura na região do plasma é extremamente alta (3000 – 4000°C). O grafite é sublimado, do eletrodo positivo (ânodo), sendo depositado no cátodo ou nas paredes da câmara, onde contêm os nanotubos. Para manter o arco entre os eletrodos, o ânodo deve ser movimentado continuamente, no sentido do cátodo, para conservar uma distância constante entre eles e evitar flutuações no plasma. Geralmente, o diâmetro do ânodo é menor do que do cátodo.

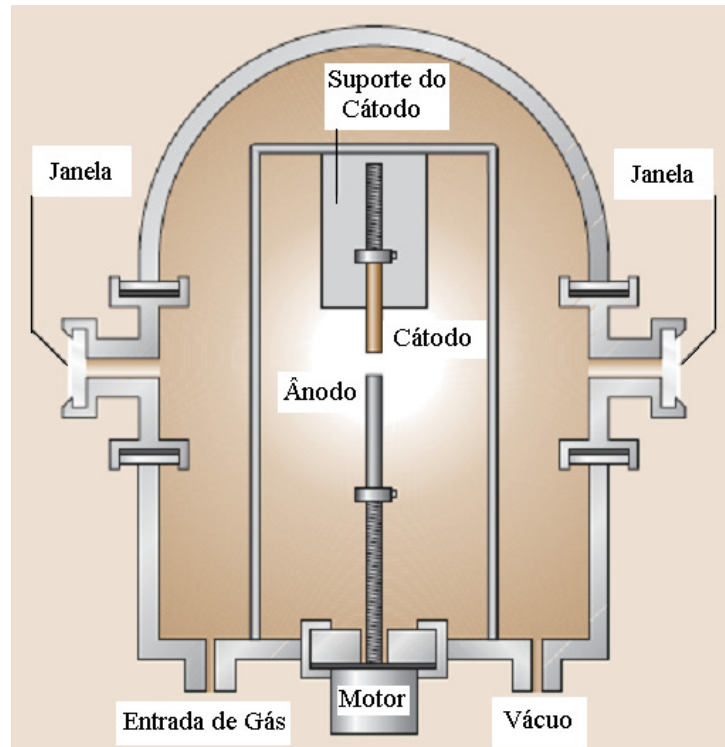


Figura 13: Representação esquemática do aparato experimental utilizado na descarga elétrica por arco para a síntese nanotubos de carbono (adaptado de [23]).

As amostras produzidas apresentam-se na forma de agulhas com diâmetros em escala nanométrica e alguns microns de comprimento. O método de descarga por arco foi utilizado por Iijima [2] na obtenção dos primeiros nanotubos registrados.

3.2.2 Ablação por Laser

Esta técnica também é usada para a síntese de nanotubos e tem em comum com o método de descarga por arco o fato de utilizar altas temperaturas. No método de ablação por laser o grafite é vaporizado através da irradiação direta de laser sobre o grafite na presença de atmosfera inerte [24, 25] (Figura 14). Este método foi ainda o primeiro a ser empregado na síntese de fulerenos na fase gasosa [1].

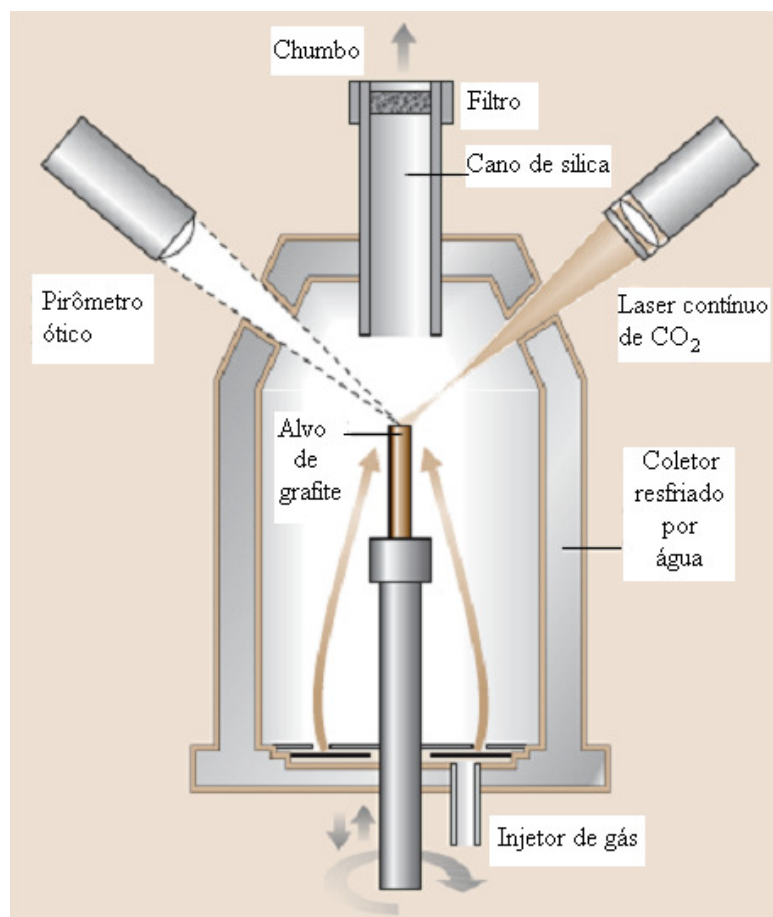


Figura 14: Representação esquemática do aparato experimental de ablação por laser (adaptado de [23]).

No método de ablação por laser o grafite é irradiado por uma fonte de laser e o carbono é vaporizado em um fluxo de gás inerte (hélio ou argônio) com velocidade entre 0,2-2 cm/s. A pressão usada nesta técnica está em torno de 500torr [24, 26]. Na realização da técnica, o grafite é colocado no interior de um tubo de quartzo, este é fechado e evacuado (< 10 torr) e a temperatura é elevada a aproximadamente 1200°C . O tubo de quartzo é preenchido com gás inerte e o alvo é focalizado com lentes que fornecem *spots* de 3-6 mm. O laser é acionado e varre toda a superfície de grafite, mantendo a mesma lisa e uniforme, dispensando movimentação do grafite. O fluxo de gás arrasta os espécimes de carbono gerados, depositando-os na superfície do coletor.

O grafite puro gera nanotubos de paredes múltiplas enquanto que os nanotubos de parede simples são gerados quando metais de transição são adicionados como dopantes (catalisadores) ao grafite. Nestas condições também são formados como subprodutos o carbono amorfo e os fulerenos.

3.2.3 Decomposição Química de Vapor

A deposição química por vapor (CVD) para obter nanotubos de carbono é um método mais barato, quando comparado com o método de descarga por arco e o método de ablação a laser, e requer temperaturas de deposição relativamente baixas, entre 500 e 1000 °C [27]. Também diferentemente dos métodos de crescimento citados anteriormente, permite produzir nanotubos de carbono de um modo contínuo e utilizável para produções em grandes escalas (até quilogramas).

A Figura 15 mostra o esquema experimental de um sistema de crescimento típico de CVD.

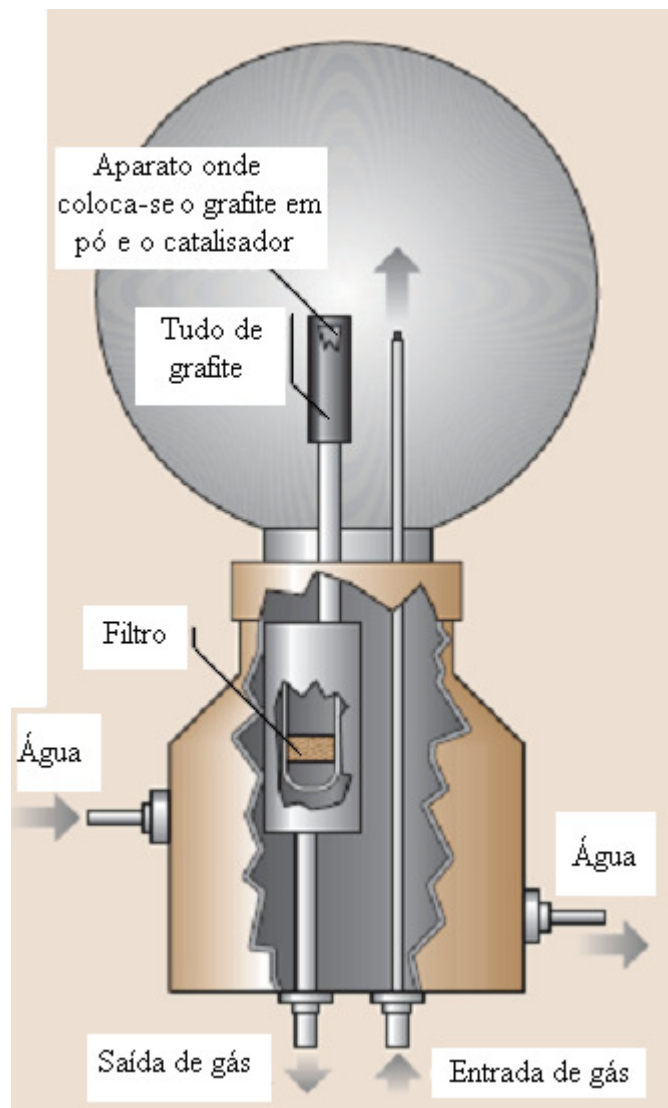


Figura 15: Representação esquemática de um sistema de deposição química na fase vapor (adaptado de [23]).

O processo de crescimento CVD envolve a reação de decomposição de um vapor ou gás precursor contendo átomos de carbono, geralmente hidrocarbonetos, na presença de um catalisador metálico (metais de transição, tais como Fe, Ni e Co). Os catalisadores metálicos promovem a adsorção dissociativa e a desidrogenação de hidrocarbonetos, originando depósitos de carbono, por vezes de elevada cristalinidade, a temperaturas relativamente baixas e sem formação de quaisquer intermediários aromáticos policíclicos. A morfologia dos depósitos de carbono pode apresentar-se como filamentos com partículas metálicas associadas, em geral no topo, e às vezes ao longo do filamento. Nesse sentido, o mecanismo mais aceito é o da difusão do carbono na superfície e através do metal [28].

Esse método consiste nas seguintes etapas para a formação dos nanotubos de carbono, geralmente os de paredes múltiplas [27]: i) o hidrocarboneto é adsorvido e dissociado na superfície metálica, com formação de átomos de carbono adsorvidos; ii) estes átomos de carbono podem dissolver-se e difundir-se através do metal, precipitando em regiões de crescimento preferencial, como as fronteiras de grão ou as interfaces metal - suporte. Desta forma, as partículas metálicas são destacadas da superfície e transportadas com os filamentos em crescimento, enquanto que a superfície ativa continua disponível para a reação já que o carbono não se acumula sobre ela; iii) é também possível a nucleação à superfície, conduzindo à formação de filmes de carbono que efetivamente desativam o catalisador.

O tamanho da partícula do catalisador determinará o diâmetro do tubo. Porém, quando a partícula metálica possui tamanho muito reduzido (~ 1 nm) SWNTs também podem ser formado.

3.3 Funcionalização de Nanotubos

Possibilidades fascinantes de aplicações de nanotubos surgem quando se torna possível funcionalizá-los, ou seja, colocar moléculas específicas na superfície dessas estruturas nanoscópicas, de modo que elas possam executar alguma função química bem determinada. Por esse motivo, é importante estudar a interação dos nanotubos com estruturas ou moléculas.

A interação de nanotubos com a superfície de um material é um aspecto importante para os arranjos experimentais que envolvem medidas elétricas em nanotubos individuais [29].

Os SWNTs apresentam grande estabilidade química, alta resistência mecânica e propriedades elétricas, que podem ser semicondutoras ou metálicas, dependendo apenas de fatores geométricos (diâmetro e quiralidade) do tubo. Estas características tornam o material um forte candidato a aplicação em dispositivos químicos, compósitos estruturais, materiais de

emissão de campo, suporte catalítico, dispositivos eletrônicos, entre outros, considerando que os nanotubos funcionalizados podem ter propriedades eletrônicas e mecânicas que são substancialmente diferentes dos nanotubos não funcionalizados e este fenômeno é explorado para as aplicações em escala nanométrica devido a sua grande resistência e flexibilidade mecânica [3].

As diferentes formas de funcionalização causam alterações nas propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos de carbono. Neste caso, átomos ou moléculas podem ser adsorvidos ou ligados aos nanotubos alterando, de alguma forma, as propriedades originais dos nanotubos. Além disso, temos também as deformações estruturais que podem ocorrer de modo a alterar as propriedades dos nanotubos, tornando-os interessantes e com novas propriedades [30].

Assim, temos uma gama de exemplos de átomos e moléculas que podem ser adsorvidos quando combinados com os SWNTs. Entre eles temos: alguns metais de transição, como Ti, Pd, Mn, Fe [31], moléculas orgânicas e biológicas [32], com outros grupos químicos como fármacos ou moléculas tóxicas [33, 34] e, até mesmo, com vírus e bactérias [35] e também os calcogênios como o oxigênio [36, 37, 38], enxofre, telúrio e o selênio no nosso caso, que estudaremos no próximo Capítulo.

4 SELÊNIO: DE ÁTOMOS A NANOESTRUTURAS

Com propriedades químicas intermediárias entre os metais e os ametais, o selênio é um metalóide utilizado na fabricação de células fotoelétricas e vidro. O selênio é um calcogênio do grupo 16 ou 6A da tabela periódica, de número atômico 34 (34 prótons e 34 elétrons), com símbolo Se, tem sua configuração eletrônica sendo $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$ e possui propriedades químicas e físicas muito semelhantes às dos elementos químicos enxofre e telúrio.

Foi reconhecido como elemento em 1817 pelo químico Jöns Jacob Berzelius. Esse não metal pode apresentar-se sob quatro estados de oxidação: selenato (Se^{+6}), selenito (Se^{+4}), selênio elementar (Se^0) e seleneto (Se^{-2}).

O selênio existe sob diferentes formas, das quais as três principais são a amorfa (não cristalina), que é vermelha na forma de pó e negra na forma vítrea; a cristalina, que é vermelha; e a metálica cinza, também cristalina. O selênio amorfo existe em duas formas, a vítrea, *negra*, obtida ao esfriar-se rapidamente, o selênio líquido que funde a 180 °C e tem uma densidade 4,28 g/cm³, e a vermelha, coloidal, que se obtém em reações de redução. O selênio *cinza* cristalino de estrutura hexagonal, a forma mais comum, funde a 220,5 °C e tem uma densidade de 4,81 g/cm³; a forma vermelha, de estrutura monoclinica, funde a 221 °C e tem uma densidade de 4,39 g/cm³.

Das três, a forma metálica é a mais estável em condições normais; as outras se convertem na forma metálica muito lentamente a temperatura ambiente. O selênio é amplamente encontrado na natureza, mas em pequenas quantidades. Aparece como impureza, sob a forma de selenetos em minérios constituídos, sobretudo de sulfetos metálicos de cobre, ferro, chumbo, etc.

Exibe o efeito fotoelétrico, convertendo a luz em eletricidade. Além disso, sua condutibilidade elétrica aumenta quando exposto à luz. Abaixo de seu ponto de fusão é um material semicondutor do tipo p. Além disso, é insolúvel em água e álcool, ligeiramente solúvel em dissulfeto de carbono e solúvel em éter.

É muito utilizado em retificadores que convertem corrente alternada em contínua. Como sua condutividade aumenta em presença da luz, ele pode converter a luz diretamente em eletricidade, sendo empregado em células fotoelétricas, em fotômetros e células solares. Quando introduzido em pequenas quantidades no vidro, o selênio serve como descorante, mas em grandes quantidades dá ao vidro uma coloração vermelha, útil em sinais luminosos. É

também usado na manufatura de esmaltes para cerâmicas e derivados do aço, assim como na fabricação da borracha para aumentar a resistência à abrasão.

Contudo, o selênio também é usado em fotocopiadoras do tipo Xerox, no fotorreceptor destinado a receber a imagem. É um elemento essencial no organismo, em traços, sendo um componente de várias enzimas importantes, mas em quantidades maiores o Se é tóxico.

Ele é um mineral essencial no corpo humano. Como papel biológico, o selênio atua como antioxidante, bloqueando as moléculas indesejáveis conhecidas como radicais livres, que prejudicam o DNA. Faz parte de uma enzima antioxidante (chamada de *glutathione peroxidase*), que protege as células contra as toxinas ambientais e alimentares, e é freqüentemente incluído nos "coquetéis" antioxidante com vitaminas C e E. Esta combinação pode ajudar a proteger o corpo contra uma série de doenças - que vão do câncer, problemas cardíacos, cataratas e degeneração muscular até acidente vascular cerebral (derrame) e mesmo envelhecimento - consideradas resultado da lesão decorrente dos radicais livres.

O selênio, diferentemente dos outros metais, é um elemento essencial à saúde humana. Atuando com a vitamina E ele protege as células do organismo contra danos oxidativos, especialmente retardando a oxidação do LDL - colesterol catalisa as reações do mecanismo intermediário, bem como apresenta ação inibidora do efeito tóxico de metais pesados As, Cd, Hg e Sn. No caso de doenças crônicas como a arteriosclerose, câncer, artrite, cirrose e enfisema, há fortes indícios de que ele atue como elemento protetor. O selênio retarda o envelhecimento, combate a tensão pré-menstrual, preserva a elasticidade dos tecidos, previne o câncer e neutraliza os radicais livres. Em homens, aumenta a potência e o interesse sexual e supre a carência gerada quando o selênio é perdido com o sêmen.

Por outro lado, o selênio está recebendo atualmente uma grande atenção na comunidade científica, principalmente devido às propriedades biológicas mostradas nas moléculas deste composto. Anti-viral, anti-hipertensivo, anti-oxidante, anti-bacteriano e anti-tumoral são algumas dessas propriedades [39,40]. Em termos de propriedades eletrônicas, como mencionamos acima, o selênio demonstra "*both photovoltaic actions*", onde a luz é convertida diretamente em eletricidade, e ação de fotocondutividade onde a resistência elétrica se reduz com o aumento da iluminação. O selênio metálico apresenta supercondutividade para temperaturas abaixo de 6,7 K, alta fotocondutividade ($8 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$) e uma alta reatividade química com uma série de compostos, que podem converter selênio em outros materiais como ZnSe e CdSe. Devido a isso, selênio tem uma ampla aplicação em vários campos, como eletrônico, magnético, mecânico e em propriedades químicas de nanoestruturas como *quantum dots* e nanofios [41].

Estas propriedades fazem o selênio proveitoso na produção de fotocélula solar. Abaixo de seu ponto de fundição, o selênio é um semiconductor tipo-p e possui muitos usos em eletrônica e aplicações do estado-sólido. No campo dos materiais unidimensionais (1D), as estruturas de selênio merecem muita atenção por causa de suas aplicações potenciais na nanoeletrônica, optoeletrônica e eletromecânica.

4.1 Nanofios de Selênio Hexagonal

O selênio hexagonal (Figura 16) pode ser encontrado na forma de nanofios. Ren e colaboradores fizeram a obtenção de nanofios de selênio hexagonal (Figura 17) utilizando o método de crescimento em fase vapor através da evaporação térmica do selênio em pó utilizando catalisadores de silício [42].

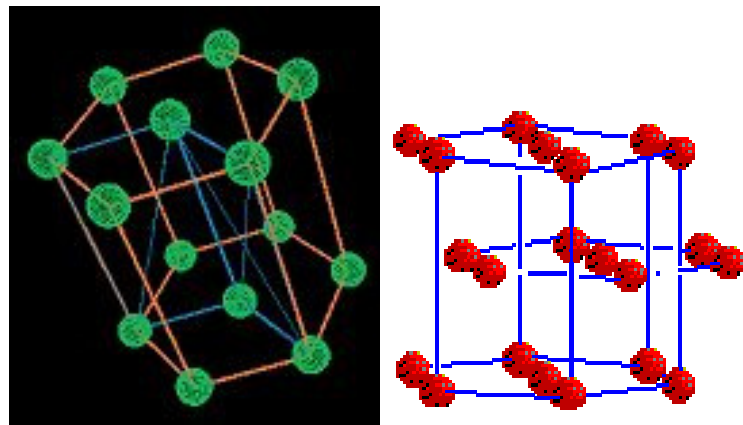


Figura 16: Representação esquemática do selênio Hexagonal

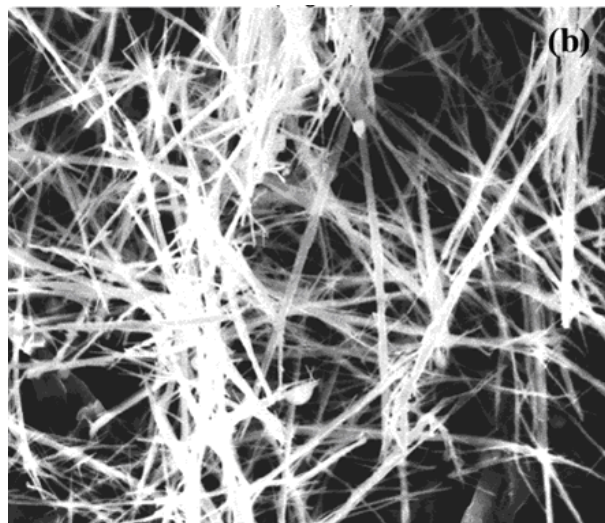


Figura 17: Nanofios de Se hexagonal [42].

4.2 Nanofios de Selênio Trigonal (*t*-Se) e sua Interação com os Nanotubos

O selênio trigonal (*t*-Se) possui uma notável organização cristalina que pode ser entendida como cadeias espirais infinitas de ligações covalentes entre os átomos de Se. A anisotropia[†] do Se faz com que esse seja um candidato natural para a geração de nanoestruturas do tipo 1D sem a necessidade de substratos ou surfactantes que induzam ou guiem o crescimento anisotrópico.

A formação de novas nanoestruturas a partir de calcogênios cria uma série de novas aplicações para esses materiais abrindo espaço para a melhoria das aplicações existentes do Se. Essas aplicações são resultantes do confinamento quântico dos átomos de Se.

Baseado nestas propriedades, neste trabalho avaliamos a funcionalização de SWNTs com compostos de selênios por simulações de primeiros princípios. Analisamos a interação de nanoestruturas de selênio atômico, dímeros e fios interagindo com SWNTs em diferentes configurações, sendo esses tubos semicondutores de paredes simples do tipo (8,0). Este estudo é baseado na avaliação das propriedades estruturais e eletrônicas dos compostos de selênio absorvidos nos nanotubos, baseando-se na teoria do funcional da densidade por meio do código computacional SIESTA, como estudado em nossa metodologia.

Esta promissória funcionalização, a respeito da união de selênios e nanotubos de carbono, está também sendo explorada por grupos de pesquisa experimentais, motivando assim, nossos estudos.

Nanotubos de carbono quando combinados com outros átomos ou moléculas externos, têm suas propriedades eletrônicas e estruturais modificadas dramaticamente, abrindo uma nova linha de aplicações tecnológicas.

A fim de pesquisar mudanças nas propriedades eletrônicas, verificando se essas estruturas serão metálicas ou semicondutoras, um trabalho recente da literatura [4] mostra que pesquisadores combinaram alguns calcogênios, sendo o selênio o principal deles, com nanotubos de parede simples. Verificou-se o encapsulamento destes calcogênios nos tubos, ou seja, nos canais dos nanotubos de carbono através de imagens HRTEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução) (Figura 18) [4], onde essa técnica de microscopia é uma das mais poderosas ferramentas para caracterização de materiais em escala nanométrica e atômica sendo assim indispensáveis para a nanociência e nanotecnologia.

[†] Anisotropia: é a característica que uma substância possui em que certa propriedade física, como por exemplo, propriedade elétrica, ótica, magnética, etc, pode variar com a direção.

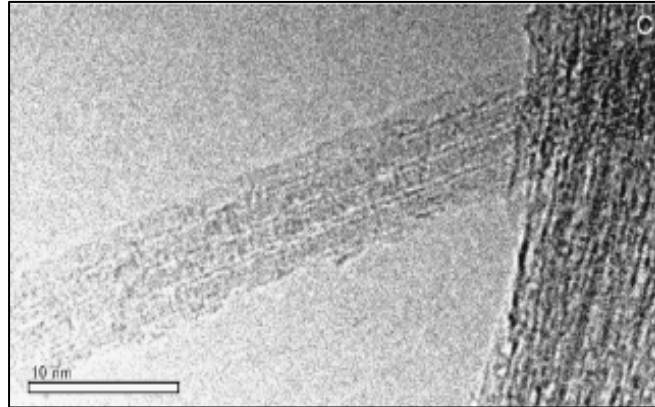


Figura 18: Imagem HRTEM de nanoestruturas de selênio com SWNTs [4].

Em outro trabalho experimental, Rodrigues *et. al.* [5] obtiveram resultados também surpreendentes, mostrando que, através de uma rota química (Figura 19) usando *BuLi* (butil-lítio) é possível interagir selênio com SWNTs. Com isso, eles obtiveram a formação de selênio trigonal em volta de nanotubos de carbono, sendo possível perceber essas estruturas nas imagens de microscopia eletrônica de alta resolução (Figura 20) que aparece como aglomerados de selênio junto dos nanotubos de carbono.

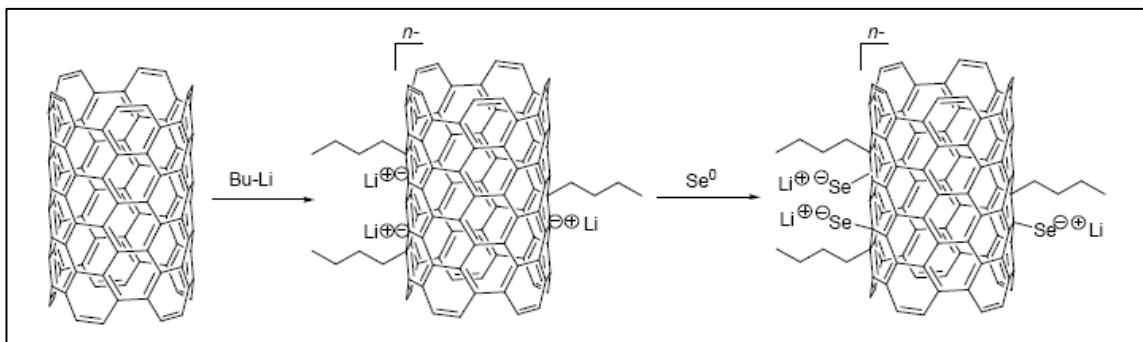


Figura 19: Rota química usado para interagir Se e NTC [5].

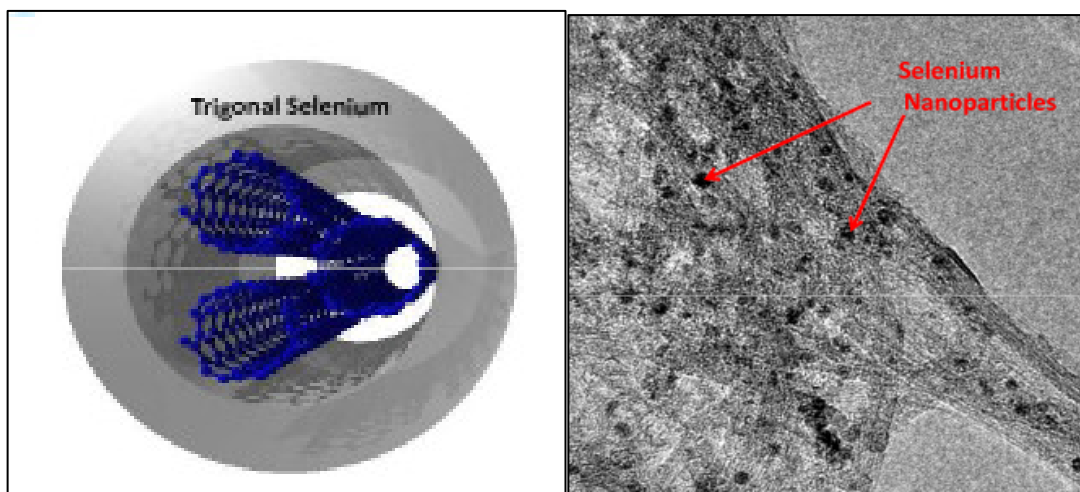


Figura 20: Selênio trigonal e imagem HRTEM (nanopartículas de Se ancoradas nos nanotubos [5]).

Dessa forma, estes trabalhos experimentais demonstram a importância de um entendimento teórico das propriedades estruturais e eletrônicas de Se interagindo com SWNTs, como é proposto nesta dissertação.

No próximo capítulo, apresentaremos a metodologia usada para a realização dos cálculos de primeiros princípios e após, analisaremos os resultados encontrados quando interagimos estruturas de Se com SWNTs verificando modificações nas propriedades estruturais e eletrônicas através da funcionalização.

5 METODOLOGIA

A simulação computacional baseada em métodos de primeiros princípios faz uso de métodos da mecânica quântica agregando um importante papel no desenvolvimento científico das mais diversas áreas do conhecimento [43]. Podemos observar, na literatura especializada, que a criação e a proposição de novos materiais têm crescido após o aparecimento das técnicas computacionais. Em particular, o uso destas técnicas tem promovido o entendimento dos materiais em escala nanométrica auxiliando, por exemplo, no aparecimento de dispositivos eletrônicos com alto desempenho.

Este trabalho é baseado em simulações de primeiros princípios fundamentados na teoria do funcional da densidade. Portanto, neste capítulo serão abordados alguns aspectos da teoria que, por meio da simulação computacional, usando o programa SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [44], leva à observação de estados eletrônicos e configurações estruturais em moléculas, sólidos e superfícies.

A mecânica quântica é apresentada como a base da resolução dos problemas, desde a solução da equação de Schrödinger para o sistema de elétrons não interagentes até sistemas mais complexos permitindo a ocorrência de interações entre muitos corpos. Esta complexidade leva à necessidade de aproximações, para que possa ser realizado o tratamento computacional destes sistemas em um tempo finito dentro dos recursos computacionais existentes.

Então, para resolvermos a equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos é feito o uso de algumas aproximações como, por exemplo, aproximação de Born-Oppenheimer (BO) [45], teoria do funcional da densidade (DFT) [46, 18], funções de base [44], supercélula e pseudopotencial (PS) [47].

5.1 A Equação de Schrödinger para Sistemas de Muitos Corpos

Sabemos que o estado de um dado sistema, assim como suas propriedades físicas e químicas, é determinado pela função de onda do mesmo. Nesse sentido, devemos resolver a equação de Schrödinger independente do tempo a fim de determinar a estrutura do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons e núcleos.

Assim, a equação de Schrödinger de todas as partículas (elétrons e núcleos) a ser resolvida tem a forma geral como:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (5.1)$$

onde o Hamiltoniano \hat{H} do sistema pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_i(\vec{R}) + \hat{V}_{ii}(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{ie}(\vec{r}, \vec{R}), \quad (5.2)$$

sendo

$$T_i(\vec{R}) = \sum_k \frac{\vec{P}_k^2}{2M_k}, \text{ o operador energia cinética dos íons,}$$

$$V_{ii}(\vec{R}) = \frac{1}{2} \sum_{kk'} \frac{Z_k Z_{k'}}{|\vec{R}_k - \vec{R}_{k'}|}, \text{ o potencial de interação entre os íons,}$$

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

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

$$V_{ie}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{ki} \frac{Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|}, \text{ o potencial de interação elétron-íon.}$$

Onde $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda do estado do sistema, E é a energia total do sistema, \vec{r} e \vec{R} são as posições dos elétrons e núcleos, respectivamente, que compõem esse sistema. Nessas equações, usamos unidades atômicas, nas quais a carga do elétron (e), a massa eletrônica (m_e), a constante de Planck dividida por 2π ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$) e a permissividade do vácuo multiplicada por 4π ($4\pi\epsilon_0$) possuem valores unitários.

A idéia central da teoria da estrutura eletrônica é o desenvolvimento de métodos que tratem as correlações eletrônicas com precisão suficiente para prever fenômenos exibidos na matéria a partir da equação 5.1. Portanto, para uma parte significativa dos problemas normalmente estudados em mecânica quântica, uma primeira simplificação consiste em assumir que a equação de Schrödinger pode ser separada em uma parte eletrônica (correspondente às informações dos elétrons) e outra nuclear (correspondente às informações dos núcleos). Esta simplificação é conhecida como Aproximação de Born-Oppenheimer, a qual iremos descrever na próxima seção.

5.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Baseados no fato da massa do núcleo atômico ser cerca de duas mil vezes maior que a massa da nuvem do elétron, Born e Oppenheimer [48] propuseram uma aproximação para solucionar a equação de Schrödinger molecular.

Dessa forma, devido aos núcleos atômicos serem muito mais pesados que os elétrons pode-se considerar que o movimento eletrônico ocorre num campo nuclear fixo, ou seja, tem-se a separação da dinâmica eletrônica da nuclear, tratando os núcleos agora, de maneira clássica. A partir dessa consideração, trata-se o problema da parte eletrônica considerando os núcleos como fixos e o problema de muitos corpos se reduz a resolução da dinâmica eletrônica.

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

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \phi(\vec{R})\psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (5.3)$$

onde as posições dos núcleos são tratadas como um parâmetro na função de onda eletrônica $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ e $\phi(\vec{R})$ é a função de onda iônica e $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de distribuição dos elétrons para um arranjo nuclear fixo.

Assim sendo, pode-se desprezar o termo $T_i(\vec{R})$ e considerar-se constante o termo $V_{ii}(\vec{R})$ na equação (5.2) e os termos restantes nessa equação constituem o Hamiltoniano eletrônico (equação 5.4), cujo tratamento é o interesse principal deste capítulo:

$$\hat{H}_{el}\Psi(\vec{r}) = (T_e(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{ie}(\vec{r}, \vec{R}))\Psi(\vec{r}) = E_{el}\Psi(\vec{r}). \quad (5.4)$$

Uma vez resolvido o problema eletrônico, pode-se ainda calcular o problema do movimento nuclear sob a mesma suposição usada na formulação do problema dos movimentos dos elétrons. Isso se deve ao fato que todos os elétrons movem-se de maneira muito mais rápida do que os núcleos. No entanto, uma aproximação razoável na equação (5.2) é a substituição das coordenadas eletrônicas por seus valores médios. Isto gera o Hamiltoniano nuclear para o movimento dos núcleos em um campo médio dos elétrons,

$$\hat{H}_{nucl} = \hat{T}_i(\vec{R}) + (\hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{ie}(\vec{r}, \vec{R})) + \hat{V}_{ii}(\vec{R}) = T_i(\vec{R}) + E_{el} + V_{ii}(\vec{R}) \quad (5.5)$$

onde:

$$\hat{H}_{nucl} = \hat{T}_i(\vec{R}) + E_t. \quad (5.6)$$

Da equação (5.6) observamos que E_t é o potencial devido ao movimento nuclear. Desta forma, na aproximação de Born-Oppenheimer o núcleo move-se em um potencial obtido da resolução do problema eletrônico.

Contudo, embora esta aproximação seja de grande utilidade, a equação (5.4) não pode tampouco ser resolvida analiticamente e sim numericamente.

5.3 Teoria do Funcional da Densidade

A teoria do funcional da densidade (DFT) [49, 50] pode ser vista como uma reformulação da mecânica quântica baseada, não em funções de onda, mas no conceito de densidade eletrônica.

Criada por Walter Kohn nos anos 60, a DFT é uma teoria baseada na determinação da energia como funcional da densidade $\rho(\vec{r})$ devido ao fato que quando aumenta o número de elétrons no sistema, o número de termos também aumenta e a função de onda fica com cada vez mais variáveis.

Isso se deve ao fato que a DFT resolve o problema de muitos corpos onde num sistema de N elétrons, ψ dependeria de $3N$ variáveis, mas agora teremos uma equação da densidade eletrônica com somente três variáveis. Com esta solução, a DFT passou a resolver muitos problemas da Física do Estado Sólido, por ser um método *ab initio* (primeiros princípios), encontrando aplicações importantes no estudo de metais, semicondutores, etc.

A DFT permitiu o desenvolvimento de uma nova forma de estudar o que nos rodeia, fazendo uso de computadores que são usados para nos ajudar a compreender e a prever as propriedades dos átomos, moléculas e sólidos. É também uma ferramenta fundamental em áreas tão diversas como a nanotecnologia, a biotecnologia, o desenvolvimento de novos materiais, etc. Por tudo isto, Walter Kohn e John Pople partilharam o prêmio Nobel da Química de 1998 [50, 51].

Para entendermos melhor esta teoria começaremos pela Aproximação de Thomas-Fermi em que todas as componentes da energia são escritas em função de $\rho(\vec{r})$ com o potencial variando suavemente com r .

5.3.1 Aproximação de Thomas – Fermi

A teoria de Thomas-Fermi, publicada independentemente por L.H. Thomas (1927) e E. Fermi (1928) [52], é uma aproximação baseada em um procedimento semi-clássico.

Nesta aproximação, ao invés da função de onda do sistema, considera-se a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. A energia total E do sistema é escrita como um funcional de $\rho(\vec{r})$, ou seja, $E[\rho(\vec{r})]$. A equação para um sistema de N elétrons, e, portanto, com $3N$ coordenadas independentes, é reduzida pela aproximação de Thomas – Fermi a um problema em 3 dimensões apenas. O trabalho de Thomas era baseado em quatro hipóteses:

(1) correções relativísticas são desprezíveis;

(2) no átomo há um campo efetivo dado por um potencial v , dependendo somente da distância r dos núcleos de carga nuclear Z_e , tal que

$$\begin{aligned} v &\rightarrow 0 && \text{quando} && r \rightarrow \infty \\ vr &\rightarrow Ze && \text{quando} && r \rightarrow 0 \end{aligned}$$

(3) os elétrons estão distribuídos uniformemente num espaço de fase de dimensão seis. Cada par de elétrons ocupa um volume de h^3 , sendo h a constante de Planck;

(4) o potencial v é por si mesmo determinado pela carga nuclear e sua distribuição eletrônica.

O maior defeito da aproximação de Thomas – Fermi é de não ser capaz de descrever as camadas atômicas. Além disso, ela não leva em conta cálculos variacionais, bem como não trata o termo de correlação eletrônica. A parte de *exchange* foi adicionada a teoria de Thomas-Fermi em 1931, por Dirac. Este modelo não representa um progresso significativo por motivo do termo de energia cinética que é aplicável somente para um gás homogêneo de elétrons livres e, no entanto, não leva em conta o uso da autoconsistência no cálculo da energia total.

5.3.2 Teoremas de Hohenberg e Kohn

A partir da teoria de Thomas-Fermi, Hohenberg e Kohn (HK) em 1964, publicaram dois teoremas [49], em que demonstraram formalmente que a energia do estado fundamental e um sistema de elétrons é uma função da densidade eletrônica.

Para descrevermos estes teoremas consideramos um conjunto de N partículas descrito por um Hamiltoniano H , com um potencial externo $V_{ext}(\vec{r}_i)$ e escrevemos o Hamiltoniano na forma geral:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{-\nabla_i^2}{2} \right) + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (5.7)$$

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

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (5.8)$$

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

Teorema 1: O potencial externo, $V_{ext}(\vec{r}_i)$, sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.

Este primeiro teorema nos diz que existe uma única densidade que determina o potencial externo. Assim $\rho(\vec{r})$ determina N , $V_{ext}(\vec{r}_i)$ e todas as propriedades do estado fundamental, como por exemplo, a energia cinética $T[\rho]$, a energia potencial $V_{ee}[\rho]$ e a energia total $E[\rho]$, que é chamada funcional da densidade de carga ou funcional da energia, definido por:

$$E[\rho] = V_{ext}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (5.9)$$

Os termos $T[\rho]$ e $V_{ee}[\rho]$ quando agrupados, são chamados de funcional de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$ onde, $T[\rho]$ é o operador energia cinética de partículas não interagentes e V_{ee} representa todos os efeitos de interação elétron-elétron. Reescrevendo novamente a equação (5.9), temos:

$$E[\rho] = V_{ext}[\rho] + F_{HK}[\rho], \quad (5.10)$$

onde o F_{HK} depende somente da densidade, ou seja, é independente do potencial externo, e, além disso, não contém informação sobre os núcleos e suas posições, logo é um funcional universal para qualquer sistema de muitos elétrons.

Teorema 2: A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ verdadeira do estado fundamental do sistema eletrônico.

Assim, o segundo teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que o mínimo do funcional $E[\rho]$ se obtém quando ρ é a densidade do estado fundamental associada ao potencial externo.

Resumindo estes teoremas podemos dizer que, como a energia total é um observável, é possível escrevê-la em termos de $[\rho(\vec{r})]$, isto é $E_{total}[\rho(\vec{r})]$. Minimizando este funcional, obtém-se o estado fundamental do sistema e sua densidade. Por sua vez, a partir desta densidade pode – se calcular qualquer outra propriedade.

No entanto, Hohenberg e Kohn [49] afirmam apenas que a energia do estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica, mas não podem determinar a forma

explícita de sua dependência com respeito à densidade. Assim, a densidade de carga é determinada resolvendo-se as equações de Kohn – Sham que serão descritas a seguir.

5.3.3 Equações de Kohn – Sham

Motivado pelo fato que as interações de Coulomb são de longo alcance, é conveniente separar a parte clássica da energia de Coulomb do funcional universal $F_{HK}[\rho]$,

$$F_{HK}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + G[\rho], \quad (5.11)$$

tal que $E[\rho]$ fica:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + G[\rho] \quad (5.12)$$

onde o segundo termo do lado direito é a energia devido a interação coulombiana clássica entre os elétrons e $G[\rho]$ é um funcional universal da densidade como o $F_{HK}[\rho]$.

A solução proposta por Kohn e Sham (1965) [50, 53] para atacar o problema é transladar o sistema dos elétrons para um sistema de partículas que não interagem e que estão sujeitas a um potencial efetivo v_{eff} , onde os termos de interação podem ser incluídos neste. Mas, primeiramente, KS propuseram que o funcional $G[\rho]$ fosse escrito da seguinte forma:

$$G[\rho] = T[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (5.13)$$

onde $T[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade $\rho(\vec{r})$ e $E_{xc}[\rho]$ contém a energia de troca e correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(\vec{r})$.

O termo de troca surge devido ao princípio de exclusão de Pauli. O termo de correlação corresponde a uma correção que aparece devido ao tratamento das interações elétron-elétron serem consideradas de uma forma média, ou seja, cada elétron participa do potencial que dá origem ao movimento de todos os elétrons, não havendo um tratamento detalhado. Onde cada elétron é correlacionado com o movimento de todos os outros, embora a fórmula funcional exata para $E_{xc}[\rho]$ não é simples, e nem mesmo conhecida.

O funcional de energia pode ser escrito da seguinte forma:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + T[\rho] + \int \rho(\vec{r})E_{xc}(\rho(\vec{r}))d^3\vec{r}. \quad (5.14)$$

Para obter o mínimo do funcional de energia devemos minimizar $E(\rho)$ introduzindo os multiplicadores de Lagrange μ , com o vínculo de que o número total de elétrons N (carga eletrônica) é constante:

$$\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = N \Leftrightarrow \int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} - N = 0 \quad (5.15)$$

$$\delta(E[\rho] - \mu[\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} - N]) = 0 \quad (5.16)$$

a partir da qual se obtém:

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T}{\delta\rho} + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + v_{xc}[\rho] - \mu \right\} d^3\vec{r} = 0, \quad (5.17)$$

aqui v_{xc} é o potencial de troca (*exchange*) e correlação, dado por

$$v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho}. \quad (5.18)$$

Representando a densidade de carga através da soma dos quadrados dos módulos dos orbitais de Kohn-Sham de uma partícula

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (5.19)$$

Temos que a solução da equação (5.17) satisfazendo (5.15) e (5.19) pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger de uma partícula

$$\left(\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}[\rho] \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (5.20)$$

ou

$$\hat{H}_{KS} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (5.21)$$

Onde v_{eff} é o potencial efetivo de Kohn – Sham dado por:

$$v_{eff} = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + v_{xc}(\rho). \quad (5.22)$$

As equações (5.19) e (5.20) são as equações autoconsistentes de Kohn-Sham. Novamente, para resolver as equações de Kohn-Sham consistentemente, começa-se com uma aproximação para a densidade de carga $\rho(\vec{r})$. Assumindo-se, via critérios físicos aceitáveis, alguma forma para a dependência aproximada de E_{xc} na densidade, calcula-se v_{xc} como uma função de \vec{r} . O conjunto das equações de KS são então resolvidas para obter-se um conjunto inicial de orbitais de KS. Esse conjunto de orbitais é então usado para calcular uma nova densidade (equação 5.19) e o processo é repetido até que a densidade alcance a convergência dentro de alguma tolerância. A energia eletrônica é então calculada através de 5.14.

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

Os orbitais KS em cada iteração podem ser calculados numericamente ou podem ser expressos em termos de um conjunto de funções de base. Entretanto, resolvendo-se a equação KS, encontram-se os coeficientes na expansão do conjunto base.

5.3.4 Funcionais de Troca e Correlação

Como vimos à parte mais complexa para resolver as equações KS é determinar o funcional de troca-correlação E_{xc} , uma vez que a forma analítica exata do potencial de troca-correlação não é conhecida, temos o desenvolvimento de aproximações dos funcionais de troca-correlação.

A maior fonte de erro em DFT geralmente surge da natureza aproximada do E_{xc} . Por isso, serão discutidos a seguir dois tipos de aproximações feitas para a energia de troca e correlação mais utilizada: LDA (aproximação da densidade local) e GGA (aproximação de gradientes generalizados).

5.3.4.1 Aproximação LDA (*Local Density Approximation*)

A aproximação mais usada e mais simples para a E_{xc} é a aproximação da densidade local (LDA). Essa aproximação é baseada no modelo de gás de elétrons, na qual

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (5.23)$$

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

A LDA assume que o funcional energia de troca e correlação é puramente homogêneo. Se a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ for fortemente não uniforme, a energia de troca e correlação usando a densidade de gás de elétrons uniforme não é uma boa aproximação. Um refinamento do método LDA é então, expressar o funcional $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ em termos do gradiente da

densidade de carga total, em uma aproximação conhecida como GGA. Neste trabalho foi utilizada a aproximação LDA proposta por Ceperly e Alder [54], parametrizado por Perdew e Zunger [55].

5.3.4.2 Aproximação GGA (*Generalized Gradient Approximation*)

A aproximação GGA, tem a seguinte equação funcional:

$$E_{xc}[\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3\vec{r}. \quad (5.24)$$

Dependendo do método empregado para obter $\int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3\vec{r}$, é possível obter diferentes GGAs. Atualmente, os GGAs mais populares são PBE (Perdew, Burke e Ernzenhof) [56]. A aproximação conhecida como aproximação de gradientes generalizados pode ser de dois tipos: GGA *semi-empíricos*, que são ajustados a um conjunto de dados experimentais para algum material ou molécula de interesse e o GGA *não-empíricos* (ou *ab initio*), que satisfazem a um conjunto de vínculos teóricos.

Ao contrário da LDA, a GGA leva em conta aspectos não-locais (não homogêneos) da densidade eletrônica no cálculo da energia de correlação e troca por elétron. Agora esta energia vai depender da densidade eletrônica no ponto \vec{r} , bem como do gradiente da densidade eletrônica naquele ponto.

5.4 Pseudopotencial

Sua base física reside no fato de que se podem dividir os estados eletrônicos, presentes em moléculas e sólidos, em dois tipos: os de caroço e os de valência.

(i) Os elétrons de caroço que estão fortemente ligados aos núcleos atômicos, portanto, são vistos como quimicamente inertes, ou seja, quase não participam das ligações químicas permanecendo quase inalterados quando o átomo é colocado em diferentes ambientes químicos. A principal contribuição das funções de onda dos elétrons do caroço para a ligação química é forçar as funções de onda dos elétrons de valência a serem ortogonais aos autoestados de caroço. Portanto, elimina-se a necessidade de incluir estados de caroço nos cálculos de estrutura eletrônica.

(ii) Os elétrons de valência são responsáveis pelas ligações químicas sendo que, são mais fracamente ligados ao núcleo além de determinarem as propriedades físicas de um sólido ou molécula. Tais elétrons de valência são sujeitos a um potencial bem menos atrativo e seus

orbitais apresentam formas mais suaves. A idéia, então, é substituir o forte potencial iônico e potencial causado pelos elétrons de caroço por um pseudopotencial agindo em pseudofunções de onda de valência.

O pseudopotencial foi introduzido originalmente para simplificar o cálculo da estrutura eletrônica pela eliminação dos estados eletrônicos de caroço. Com isso, as funções de onda dos elétrons de valência devem oscilar fortemente na região do caroço, para manter a ortogonalidade com as funções de onda dos elétrons desta região. Sendo assim, torna-se impraticável uma representação por ondas planas nesta região, pois muitas destas são necessárias para uma representação adequada das funções de onda na região do caroço. Com a teoria dos pseudopotenciais, tornou possível, na prática, o uso de ondas planas.

Isto justifica a remoção dos elétrons de caroço e a substituição do forte potencial coulombiano por um potencial mais suave, o pseudopotencial, e a substituição das funções de onda de valência, que oscilam muito na região de caroço, por uma pseudofunção de onda sem nós (nodos), suaves na região de caroço e idêntica à função de onda de todos os elétrons na região de valência. Com esta substituição, o número de ondas planas necessárias para a representação da pseudofunção de onda é menor que o necessário para representar a função de onda de valência resultante de um cálculo de todos os elétrons e, como consequência direta, há uma diminuição no tamanho da matriz Hamiltoniana, isto é, um menor esforço computacional é requerido.

Na literatura [57] podemos destacar duas linhas distintas no que diz respeito aos pseudopotenciais. 1º) Corresponde aos pseudopotenciais empíricos, que envolvem um conjunto de parâmetros ajustáveis de forma a reproduzir algum conjunto de dados experimentais para um material específico. 2º) Consiste nos pseudopotenciais *ab initio* (primeiros princípios) obtidos através da resolução da equação de Schrödinger, relativística ou não, para o caso atômico. Nesta dissertação, trataremos sobre a segunda forma de pseudopotenciais, que é mais utilizado atualmente e será abordado neste trabalho.

Os pseudopotenciais *ab initio* de norma conservada, são os mais utilizados nos cálculos de estrutura eletrônica. As funções de onda verdadeiras são calculadas para átomos isolados usando a aproximação da DFT para todos os elétrons. Dentro da DFT isto é feito utilizando a aproximação da esfera blindada e resolve-se, autoconsistentemente, a equação radial de KS para os orbitais de KS [50] usando a equação:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - V[\rho; \vec{r}] \right] rR_{nl}(\vec{r}) = \varepsilon_{nl} rR_{nl}(\vec{r}), \quad (5.25)$$

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

$$V[\rho; \vec{r}] = -\frac{Z}{r} + V_{Hartree}[\rho; \vec{r}] + V_{xc}[\rho] \quad (5.26)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica para as funções de onda ocupadas $R_{nl}(\vec{r})$, $V_{Hartree}[\rho; r]$ é o potencial de Hartree e $V_{xc}(\rho)$ é o potencial de troca e correlação.

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.

(i) As pseudofunções de onda de valência (PS), que forem geradas usando-se o pseudopotencial, não devem conter nodos, uma vez que se desejam pseudofunções de onda mais suaves e, portanto as oscilações associada aos nodos são indesejáveis;

(ii) 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;

$$R_l^{PS}(\vec{r}) = R_l^{AE}(\vec{r}) \quad \text{para } r > r_c; \quad (5.27)$$

(iii) A carga dentro do raio de corte (r_c) deve ser igual para as duas funções de onda, PS e AE;

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PS}(\vec{r})|^2 \vec{r}^2 d\vec{r} = \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(\vec{r})|^2 \vec{r}^2 d\vec{r}; \quad (5.28)$$

(iv) Os autovalores de energia do pseudopotencial e de todos os átomos de valência devem ser iguais

$$\mathcal{E}_l^{PS} = \mathcal{E}_l^{AE}. \quad (5.29)$$

Se o pseudopotencial obedecer às quatro condições acima, ele é chamado de pseudopotencial de norma conservada [58] e uma transferibilidade será assegurada.

A propriedade (iii) assegura que o potencial eletrostático produzido em $r > r_c$ é o mesmo produzido pela “densidade de todos os elétrons” e a propriedade (iv) assegura que medidas de espalhamento são reproduzidas com erro mínimo. Quando nos referimos à função de todos os elétrons, falamos da função de onda obtida nos cálculos que incluem tanto os elétrons de valência quanto os do caroço. É importante salientar que as propriedades (iii) e (iv) garantem, de certo modo, as condições de transferibilidade do pseudopotencial.

Tendo sido obtida uma pseudofunção de onda, o pseudopotencial blindado pode ser encontrado pela inversão da equação radial de Schrödinger 5.25

$$V_{scr,l}^{ps}(\vec{r}) = \mathcal{E}_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\vec{r}R_l^{ps}(\vec{r})} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{ps}(\vec{r})]. \quad (5.30)$$

Para evitar um pseudopotencial com uma singularidade na origem, a pseudofunção de onda deve comportar-se com r^l (PS sem nodos, exceto possivelmente na origem) próximo a origem. A condição para que o pseudopotencial seja contínuo é que a pseudofunção de onda tenha derivada primeira contínua acima de r_c .

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 troca-correlação (V_{xc}) dos elétrons de valência do potencial blindado, restando o pseudopotencial iônico

$$V_{ion,l}^{PS}(\vec{r}) = V_{scr,l}^{PS}(\vec{r}) - V_{Hartree}^{PS}(\vec{r}) - V_{xc}^{PS}(\vec{r}). \quad (5.31)$$

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 operador pseudopotencial iônico pode ser reescrito como:

$$\hat{V}_{ion,l}^{PS}(\vec{r}) = V_{ion,local}^{PS}(\vec{r}) + \sum_l V_{nlocal}(\vec{r}) \hat{P}_l \quad (5.32)$$

onde $V_{ion,local}^{PS}(\vec{r})$ é o potencial local e \hat{P}_l é um operador de projeção para o momento angular l .

Se separarmos 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 (não local) é de curto alcance e é escrito da seguinte forma para a componente do momento angular l :

$$V_{nlocal,l}(\vec{r}) = V_{ion,l}^{PS}(\vec{r}) - V_{ion,local}^{PS}(\vec{r}). \quad (5.33)$$

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

Na equação (5.32) 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 a não localidade do pseudopotencial.

Usando o procedimento de Kleinmann e Bylander [59], o potencial não local da equação (5.33) pode ser transformado em um termo não local:

$$V_{nlocal,l}^{KB}(\vec{r}) = \frac{|V_{nlocal,l}(\vec{r})\phi_l^{PS,0}(\vec{r})\rangle\langle\phi_l^{PS,0}(\vec{r})V_{nlocal,l}(\vec{r})|}{\langle\phi_l^{PS,0}(\vec{r})|V_{nlocal,l}(\vec{r})|\phi_l^{PS,0}(\vec{r})\rangle}, \quad (5.34)$$

onde $V_{nlocal,l}(\vec{r})$ é o potencial da equação 5.33, $\phi_l^{PS,0}(\vec{r})$ é a pseudofunção de onda atômica, incluindo a componente do momento angular para o qual o pseudopotencial foi calculado.

Esta separação do pseudopotencial em parte local e não local, aumenta de forma acentuada a eficiência dos códigos computacionais que utilizam pseudopotenciais. No caso do programa SIESTA [44], que utilizaremos nesse trabalho, esta separação em potencial local e não-local é muito importante, como analisaremos na seção 5.5.

Neste trabalho utilizaremos o pseudopotencial de Troullier-Martins (TM) [47] o qual garante uma rápida convergência no cálculo da energia total do sistema e, conseqüentemente, das propriedades deste, em relação ao aumento das funções base. Tal convergência deve ser obtida sem considerar a escolha da estrutura representativa do cristal, da constante de rede ou de alguma posição atômica interna.

O pseudopotencial mais suave é gerado pelo procedimento de Kerker, onde é possível gerar e parametrizar um conjunto de pseudopotenciais de norma conservada [58]. Contudo, o pseudopotencial de Troullier-Martins é uma generalização do método de Kerker [60], onde a ordem n do polinômio $p(\vec{r})$ é aumentada, fazendo com que os coeficientes adicionais forneçam o grau de liberdade variacional necessário para aumentar a suavidade dos pseudopotenciais sem aumentar o raio de corte. O comportamento das pseudofunções de onda pode ser melhorado, considerando todos os coeficientes ímpares do polinômio como sendo zero.

O novo polinômio $p(\vec{r})$ usado por TM é de ordem seis em r^2 , ou seja,

$$p(\vec{r}) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}. \quad (5.35)$$

Assim, para determinar os sete coeficientes, têm-se as seguintes condições: a primeira delas refere-se à conservação de norma; a segunda até a sexta refere-se à continuidade da pseudofunção de onda e das quatro primeiras derivadas em r_c e a última refere-se à curvatura do pseudopotencial blindado na origem que se considera igual a zero, 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.

Para alguns átomos é necessário o uso de uma correção não linear na interação de *exchange* e correlação entre caroço e valência. Essa correção é necessária porque há um grande *overlap* entre as densidades eletrônicas do caroço e de valência.

5.5 Programa Siesta

O código computacional SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [44, 61] foi desenvolvido por diversos pesquisadores, principalmente espanhóis. Esse programa é usado para fazer cálculos *ab initio* de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular de sólidos e moléculas.

É um código totalmente autoconsistente que utiliza o formalismo da DFT, resolvendo as equações de Kohn-Sham [50] padrão com aproximações LDA e GGA para o potencial de troca e correlação, usa pseudopotenciais de norma conservada e uma base de orbitais atômicos numéricos ou gaussianos, ambos estritamente localizados; para calcular as autofunções do Hamiltoniano, sendo que esta aproximação denominada de Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO). As simulações realizadas com o SIESTA são baseadas em:

- 1º) Geração dos orbitais que irão servir como base;
- 2º) Construção das matrizes Hamiltonianas de Kohn-Sham e de *overlap* (sobreposição);
- 3º) Resolução do Hamiltoniano.

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

Faremos agora um estudo do Hamiltoniano de Kohn-Sham e posteriormente dos orbitais e das bases para a expansão dos estados eletrônicos utilizados no código SIESTA.

5.5.1 Hamiltoniano Eletrônico

Como vimos anteriormente, o Hamiltoniano de Kohn-Sham tem a seguinte forma:

$$H_{KS} = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}, \rho) \right] \quad (5.36)$$

que, sob a separação em potenciais locais e não locais para o potencial $V_{ion}(\vec{r})$, segundo esquema de Kleinman-Bylander [59], se transforma em:

$$H_{KS} = \left[T + \sum_{at} (V_{at}^{local}(\vec{r}) + V_{at}^{nlocal}(\vec{r})) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right]. \quad (5.37)$$

A parte local do pseudopotencial é um operador de longo alcance, que além do raio de corte do pseudopotencial toma a forma $\frac{Z}{r}$, sendo Z a carga do pseudo-íon (carga atômica menos a carga dos elétrons de caroço). No SIESTA, existe uma maneira especial de descrever esse termo com o objetivo de eliminar o longo alcance em r . 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

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}) = \sum_{at} \rho_{at}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + \delta\rho(\vec{r}). \quad (5.38)$$

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

$$V_{Hartree}(\rho) = V_{Hartree}(\rho_0 + \delta\rho) = V_{Hartree}(\rho_0) + \delta V_{Hartree}(\rho). \quad (5.39)$$

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:

$$V_{at}^{neutro}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) = V_{at}^{local}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + V_{at}^{Hartree}(\rho_0). \quad (5.40)$$

Já parte não local do pseudopotencial, V_{at}^{nl} , de curto alcance, depende do momento angular e é separado dentro do esquema proposto por Kleinman-Bylander. Então, o hamiltoniano pode ser reescrito como:

$$H_{KS} = \left[T + \sum_{at} V_{at}^{neutro}(\vec{r}) + \sum_{at} V_{at}^{nlocal}(\vec{r}) + \delta V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right]. \quad (5.41)$$

Os elementos de matriz dos dois primeiros termos da equação envolvem integrais de dois centros dos orbitais atômicos da base, que são calculadas no espaço recíproco e armazenam-se em função da distância interatômica. De modo análogo são calculadas as matrizes de *overlap*. 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 dependem

da densidade de carga no espaço real, que é calculada em cada ponto do *grid* através da matriz densidade monoelétrica, definida a partir das autofunções eletrônicas.

Em cada ponto que se discretiza no espaço calcula-se a densidade de carga, o potencial de Hartree, o potencial de troca e correlação e o potencial do átomo neutro. Para o cálculo desses valores são necessárias as somas apenas sobre pontos em que os orbitais da base se interceptam (*overlap*).

Portanto, pelo SIESTA, a energia total é dada por

$$E_{total} = T + V_{nlocal}^{KB} + E_{neutro} - E_{ion} + \int V_{neutro}(\vec{r})\delta\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \delta V_H(\vec{r})\delta\rho(\vec{r})d\vec{r} + \int \epsilon_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (5.42)$$

onde $\rho(\vec{r}) = \rho_{local} + \rho_0$, sendo ρ_{local} a densidade de carga fictícia, a qual geraria o pseudopotencial local.

As forças e as tensões atômicas são obtidas pela diferenciação de (5.42) com relação às posições atômicas. Os últimos três termos envolvem ρ ou $\delta\rho$, mas suas contribuições à força desapareceriam se a densidade não tivesse dependência explícita nas posições atômicas.

5.5.2 Supercélulas

O método da supercélula é uma maneira de tornar o sistema artificialmente periódico. A combinação de métodos iterativos eficientes e de computadores potentes faz da supercélula uma aproximação eficaz. Esta é obtida pela repetição de uma célula unitária básica [46].

Nos cálculos deste trabalho, a célula unitária utilizada consiste de um nanotubo contendo 64 átomos de carbono, com comprimento de 8,52 Å, mais um átomo de selênio e uma molécula contendo dois átomos de selênio para os dímeros (Se₂) e quatro átomos de selênio para o fio (Se₄). Na Figura 21 temos exemplificado a supercélula do selênio atômico adsorvido no SWNT.

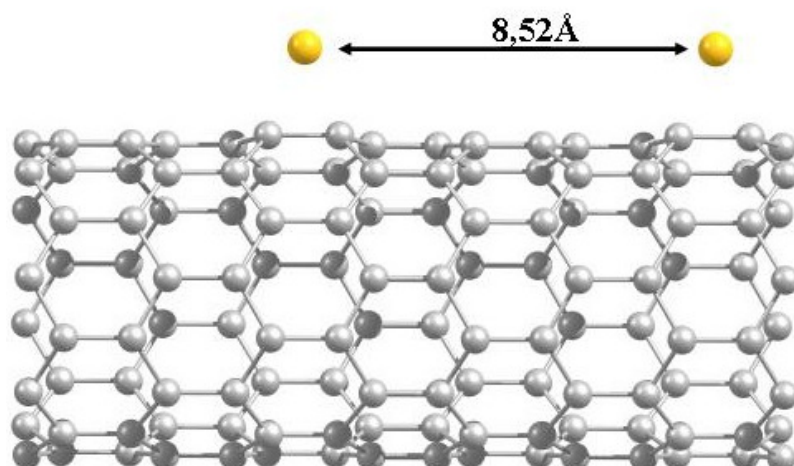


Figura 21: Representação de parte da supercélula utilizada nos cálculos para a interação do nanotubo de carbono com o selênio atômico.

Isto significa que este sistema foi infinitamente repetido a cada 8,52 Å na direção z , distância esta suficiente para que o selênio atômico não interaja com sua imagem periódica.

5.5.3 Orbitais Atômicos

Para resolver a equação de Kohn-Sham [50], é necessário o uso de um conjunto de funções de base para descrever os pseudo orbitais $\psi_i(\vec{r})$. O programa SIESTA, utiliza orbitais atômicos numéricos localizados (NAO – *Numerical Atomic Orbitals*) como base. Tais bases são escolhidas porque as mesmas apresentam duas vantagens: exigem um baixo custo computacional e fornecem resultados com uma boa precisão. Em contrapartida apresentam uma desvantagem relacionada à convergência, de forma que se faz necessário um cuidado especial ao se ajustar as bases para cada tipo de átomo.

Para obtermos orbitais atômicos numéricos utilizamos a equação de Schrödinger para os pseudo-átomos isolados, com a mesma aproximação para sólidos e moléculas (o mesmo tipo de potencial de *exchange*-correlação e o mesmo pseudopotencial). A localização das funções de base é assegurada 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: (i) o número de orbitais por átomo; (ii) o alcance dos raios de corte dos orbitais e (iii) a forma de confinamento dos NAOs [44].

5.5.3.1 Número de Orbitais por Átomo

O SIESTA usa como mencionamos bases localizadas numéricas ou gaussianas. Em nosso trabalho utilizamos apenas bases numéricas estritamente localizadas [44].

Os orbitais de Kohn-Sham, $\psi_i(\vec{r})$, podem ser expandidos em funções de base φ_i , que são os orbitais pseudo-atômicos. Por sua vez, estes orbitais são expandidos em outras funções, as funções ζ (zeta). Cada orbital é expandido em uma combinação linear dos ζ , o que nos fornece uma maior liberdade variacional para nosso problema.

O número de ζ dá o nome a base atômica, no SIESTA. Uma única função ζ constitui uma base *single- ζ* (SZ); duas funções- ζ constituem uma base *double- ζ* (DZ), e muitas bases- ζ constituem uma base *multiple- ζ* (MZ). O número de funções ζ pode melhorar significativamente os resultados, mas nem sempre este aumento implica em melhoras significativas nas quantidades de interesse.

Além das funções ζ , podemos acrescentar funções de polarização (P) à base. Estas funções são as soluções perturbativas do problema do átomo em um campo elétrico fraco. As soluções são funções de momento angular mais alto; estas funções adicionam ainda mais flexibilidade variacional ao nosso problema, além de representar melhor as distorções na densidade de carga devido aos campos elétricos internos do sólido, na maioria dos casos.

5.5.3.2 Alcance dos Orbitais

A grande vantagem de se utilizar orbitais atômicos estritamente localizados está no fato de que as interações se estendem em uma região finita de átomos vizinhos. Um dado orbital é insensível ao aumento do tamanho do sistema, portanto, este não poderá interagir com os novos orbitais a serem introduzidos na supercélula se estes estiverem além dos seus raios de corte.

Para as bases estritamente localizadas o problema é encontrar uma maneira sistemática de definir todos os raios das funções de base. O esquema proposto, no qual todos os raios são definidos em função de um só parâmetro, é a correção na energia (*energy-shift*), isto é um incremento na energia que sofre o orbital quando está confinado [44]. Este processo aumenta a curvatura do orbital e, portanto sua energia cinética.

Limitando-se todos os raios de maneira que este incremento seja o mesmo para todos os orbitais, gera-se uma base que evita a transferência de carga. Essa esfera define todos os raios

de uma maneira balanceada permitindo uma convergência sistemática das quantidades físicas para a precisão desejada, ou seja, fazendo um cálculo atômico com uma base numérica os orbitais sem o corte na função base até uma determinada diferença escolhida para o *energy-shift* [62]. 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.

5.5.3.3 Forma de Confinamento dos NAO's

Na aproximação dos pseudopotenciais é importante que as funções de base se adaptem à forma do pseudopotencial na região próxima ao núcleo (região do caroço). Isto se obtém utilizando como base as soluções do Hamiltoniano de Kohn-Sham para o pseudopotencial correspondente ao átomo livre. A forma dos orbitais para raios maiores depende do raio de corte e da maneira pela qual se produz o confinamento.

A forma mais usual para este potencial confinante evita os problemas de confinamento abruptos e (ou) descontinuidades, anulando-se na região do caroço, sendo de forma contínua, assim como todas suas derivadas contínuas em um raio interno (r_i) divergindo em r_c assegurando uma localização suave [63]. Sua forma é:

$$V(\vec{r}) = V_0 \frac{e^{-\frac{r_c - r_i}{r - r_i}}}{r_c - r}. \quad (5.47)$$

6 RESULTADOS

Como já vimos anteriormente, os nanotubos de carbono são nanoestruturas únicas com propriedades mecânicas e eletrônicas notáveis. Apesar disso, possuem a maior resistência mecânica dentre todos os materiais conhecidos — não quebram nem deformam quando dobrados ou submetidos à alta pressão. Destacam-se também como os melhores condutores de calor e eletricidade. A reunião de tais propriedades em uma única estrutura ativa a imaginação de cientistas, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental, a fim de reunir todos os possíveis resultados para aplicações em nanotecnologia.

Alguns trabalhos experimentais [4, 5, 64], já mostram resultados satisfatórios quando combinam nanotubos de carbono com selênio. Essa junção de átomos, moléculas e até mesmo outras estruturas de selênio principalmente com SWNTs resulta em aglomerados de Se com NTC, encapsulamento, formação de nanocabos, confinamento de átomos, entre outros resultados.

As possibilidades de aplicações de nanotubos aumentam quando é possível funcionalizá-los colocando moléculas específicas na superfície dessas estruturas nanoscópicas, de modo que elas possam executar alguma função química bem definida. Com isso, quando os nanotubos são funcionalizados suas propriedades eletrônicas e mecânicas podem ser substancialmente alteradas.

Desta forma, é de extrema importância o entendimento teórico das propriedades físicas e químicas dos nanotubos resultantes das funcionalizações. Contudo, a adsorção de átomos, moléculas e outras estruturas de selênio com SWNTs, do ponto de vista teórico, serão avaliadas neste trabalho por ser um tema ainda não explorado.

6.1 Procedimento dos Cálculos

Empregamos a teoria do funcional da densidade (DFT) [45] para analisar a funcionalização de nanotubos de carbono com selênio do ponto de vista teórico, realizando cálculos de primeiros princípios. Desta forma, para determinar o estado de um sistema e deduzir os valores esperados e as diferentes propriedades químicas e físicas é necessário conhecer a função de onda do objeto em estudo. Para obter a função de onda é preciso resolver a equação de *Schrödinger*, gerando equações para sistemas de muitos corpos as quais necessitamos fazer uso de algumas aproximações para resolvê-las.

Como discutido no capítulo de metodologia, a aplicação do formalismo DFT requer uma escolha de base numérica que é obtida a partir dos pseudo-orbitais atômicos para descrever as funções de onda dos sistemas, sendo que em todos os cálculos foram utilizadas bases *double- ζ* mais um orbital de polarização (DZP). Foi utilizado o código computacional SIESTA [44], que resolve as equações de Kohn-Sham de forma autoconsistente. O termo de troca e correlação foi dado pela aproximação da densidade local (LDA) de acordo com a parametrização de Perdew e Zunger [55]. Esta escolha é devido ao fato da aproximação LDA descrever melhor as energias e as distâncias de ligações do sistema em estudo quando comparado com a aproximação do gradiente generalizado (GGA) [56]. Para representar a densidade de carga um *grid* de integração no espaço real de 150 Ry foi utilizado. Utilizamos 3 pontos de Monkhorst-Pack [65, 66] ao longo do eixo do tubo para descrever a integração na primeira zona de Brillouin. As otimizações estruturais foram executadas por meio do algoritmo do gradiente conjugado [44] até que as forças fossem menores que 0,05 eV/Å e foi utilizado um *energy shift* de 0,05 eV. Adotou-se também o pseudopotencial suave de norma conservada de Troullier-Martins [47].

Para a realização deste estudo usamos um SWNT semiconductor *zigzag* (8,0) com condições periódicas de contorno, sendo que a supercélula utilizada têm 64 átomos com 40 Å de separação lateral entre os centros dos tubos, para assegurar que não haja interação entre as imagens periódicas. Todos os cálculos foram otimizados até atingir o critério de convergência das forças pré estabelecidas de 0,05 eV/Å afim de minimizar a energia do sistema.

As energias de ligação de todas as configurações estudadas das estruturas de Se adsorvidas nos nanotubos de SWNT são calculadas através das duas equações abaixo:

$$E_{B1} = -[E_T(SWNT + Se_n) - E_T(SWNT) - E_T(Se_n)] \quad (6.1)$$

$$E_{B2} = -[E_T(SWNT + Se_n) - E_T(SWNT) - nE_T(Se)], \quad (6.2)$$

onde $E_T(SWNT + Se_n)$ é a energia total do tubo mais os átomos de Se, n é o número de átomos de Se do sistema, $E_T(SWNT)$ é a energia total do tubo puro, $E_T(Se)$ é a energia de um átomo de Se isolado para e $E_T(Se_n)$ é a energia total de agregados de átomos de Se isolados quando $n > 1$.

Testes preliminares do dímero Se_2 isolado foram realizados usando a aproximação GGA e LDA, comparando com os resultados encontrados na literatura. Para o caso em que usamos GGA, a distância de ligação do dímero é de 2,23 Å e para LDA esta distância é 2,19 Å. Com

isto temos um erro de 2,7% para GGA enquanto que para LDA este erro é de 0,9% quando comparado com resultados experimentais [67]. Da mesma forma, quando analisamos a estrutura eletrônica do dímero não observamos mudanças significativas em relação ao HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) (Figura 22) tanto para as aproximações GGA e LDA, comparando com os resultados teóricos e experimentais mostrando que não existe *gap* de HOMO e LUMO, pois os estados estão degenerados.

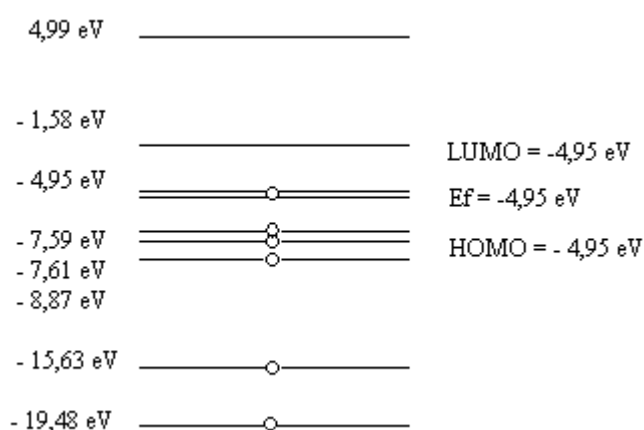


Figura 22: Níveis eletrônicos da molécula de Se₂ (cada círculo representa uma dupla ocupação).

6.2 Selênio Atômico Adsorvidos com Nanotubos de Carbono

Apresentaremos a seguir os principais resultados da simulação de Se atômico com SWNTs.

Primeiramente, para um melhor entendimento da interação de Se com o SWCN três diferentes sítios são considerados para os monômeros de Se e a superfície do tubo (8,0) em que são adsorvidos. Esses sítios iniciais são descritos da seguinte maneira: um átomo de Se aproximando-se no centro do hexágono (HC), um átomo de Se sobre o meio da ligação C-C (BC) e um átomo de Se sobre um átomo de carbono (TOP). Estas três configurações podem ser observadas na Figura 23 (a).

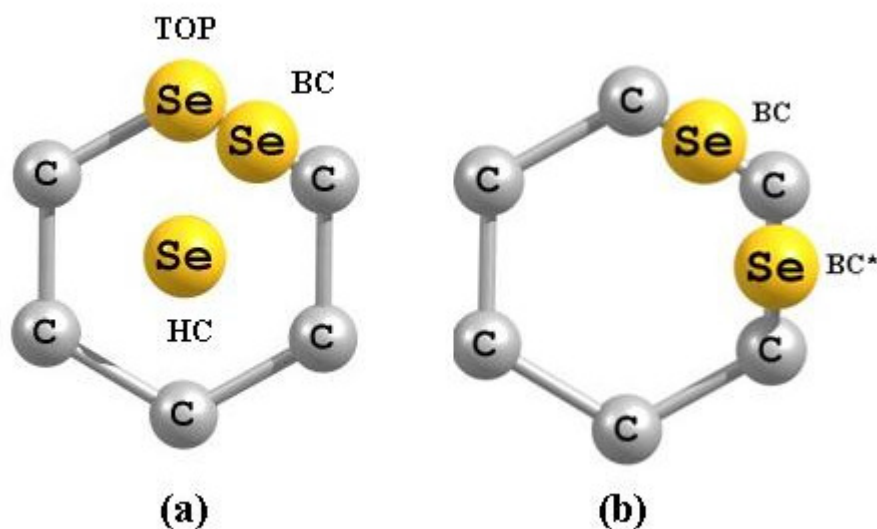


Figura 23: Estrutura geométrica para as diferentes configurações atômicas do Se interagindo com o nanotubo: (a) estrutura inicial e (b) estruturas otimizadas.

As estruturas finais otimizadas para todas as configurações do monômero de Se no nanotubo são mostradas na Figura 23 (b). Para a configuração onde o Se está sobre o meio da ligação, depois da otimização, não se observou nenhuma alteração permanecendo na configuração inicial (BC). Quando o átomo de Se está sobre o centro do hexágono e sobre o átomo de carbono ocorre a migração do Se para uma posição BC^* , isto é, o átomo de Se se move em direção ao centro da ligação, mas, como podemos observar pela Figura 23(b), este sítio é diferente do sítio da posição inicial BC. Na Figura 24 também podemos ver a migração do Se nas configurações BC e HC e TOP para a configuração BC^* , porém numa visão lateral do tubo mais o átomo de Se.

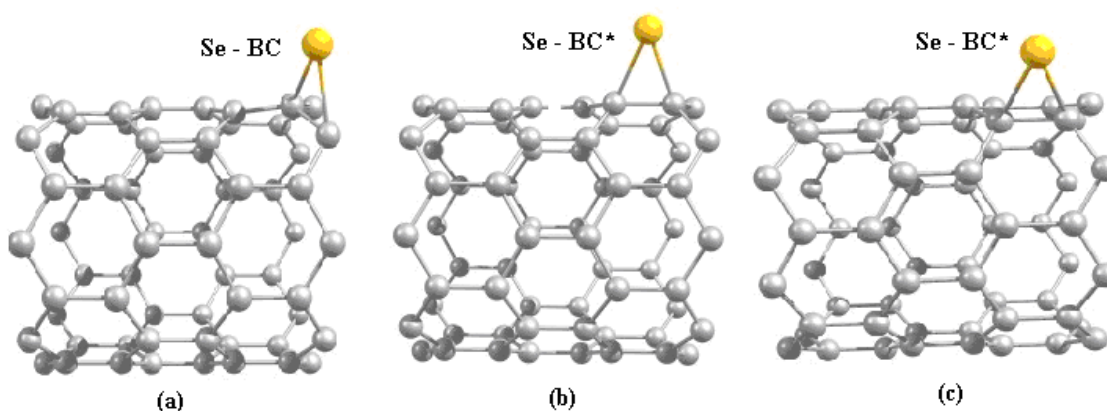


Figura 24: Estruturas geométricas otimizadas para as configurações (a) Se-BC, (b) Se-HC \rightarrow BC* e (c) Se-TOP \rightarrow BC*.

Com isso, temos que a diferença entre BC e BC* é devido à orientação dos orbitais p do selênio, ou seja, para o BC temos orbitais não paralelos enquanto que para o BC* temos orbitais paralelos ao eixo do nanotubo. Isto mostra que o BC* terá uma energia de ligação maior que o BC, mostrando maior estabilidade. Além disso, a diferença entre os sítios dos nanotubos deve diminuir para tubos de diâmetros maiores.

Na Tabela 2 temos as distâncias interatômicas e as energias de ligação das três configurações em estudo. A distância entre o átomo de Se e os átomos de C do nanotubo são de aproximadamente 2,00 Å. As energias de ligação foram calculadas usando a equação (6.1) sendo que a configuração BC* apresentou maior estabilidade em relação a BC com energia de ligação de 2,84 eV, demonstrando ser uma interação química.

Tabela 2: Distância interatômica, energias de ligação e transferência de carga para as configurações estudadas.

| | $d_{\text{Se-C}}$ (Å) | E_{Bl} (eV) | Transferência de Carga (e^-) |
|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------------------|
| HC \rightarrow BC* | 2,01 | 2,84 | 0,10 |
| BC | 2,02 | 2,45 | 0,06 |
| TOP \rightarrow BC* | 2,01 | 2,84 | 0,10 |

A partir da Tabela 2 apresentamos a transferência de carga dos átomos de C para os átomos de Se onde os valores positivos indicam que o Se ganha elétrons.

Para as estruturas otimizadas também avaliamos as estruturas de bandas que são apresentadas na Figura 25.

Pelas estruturas de bandas observamos que há uma mistura dos níveis de Se com os níveis de C do nanotubo, ocorrendo desta forma uma mudança na estrutura de bandas do tubo puro e do sistema nas diferentes configurações apresentadas. O *gap* do tubo puro que inicialmente era de 0,56 eV, quando temos as configurações BC e BC* tornam-se 0,48 eV e 0,35 eV, respectivamente. Estas alterações nas estruturas de bandas podem ser entendidas devido à hibridização dos níveis do Se e do C.

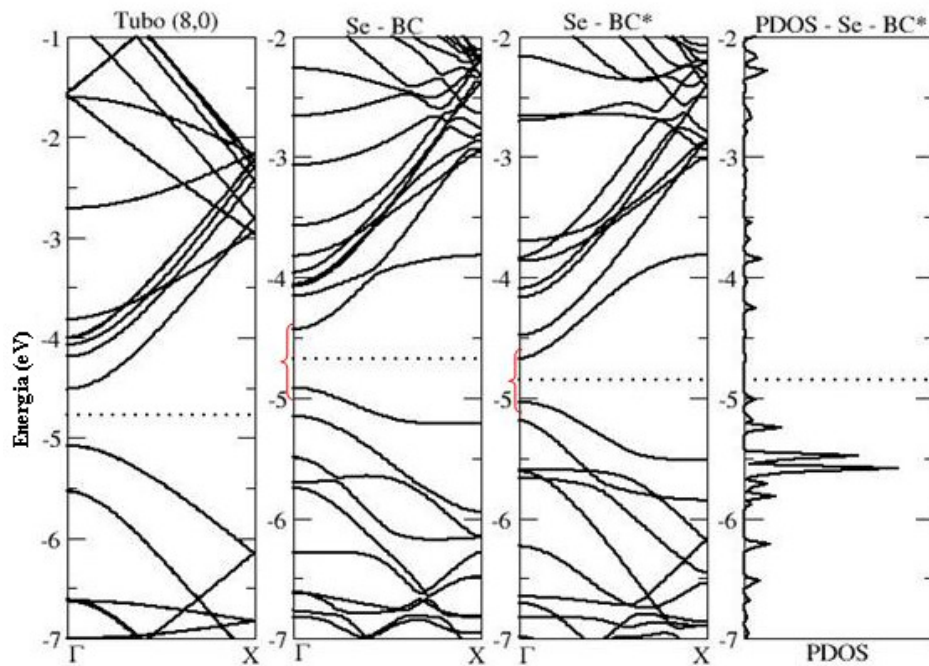


Figura 25: Estrutura de bandas e densidade de estados projetadas (PDOS) no átomo de Se. As linhas pontilhadas correspondem as energias de Fermi.

Com relação à densidade de estados projetada (PDOS) da configuração BC^* no átomo de Se (Figura 25 (d)) observa-se picos mais acentuados abaixo do nível de Fermi correspondentes ao átomo de Se. A densidade local de estados (LDOS) (Figura 26) mostra a contribuição de carga eletrônica uniformemente distribuída, tanto no tubo quanto ao redor do átomo de Se, para ambas as configurações, confirmando os resultados elevados para a energia de ligação e demonstrando uma adsorção química. A LDOS foi calculada usando valores de energia em torno de 0,5 eV acima e abaixo da energia de Fermi, como mostra os intervalos da Figura 25 (b) e (c).

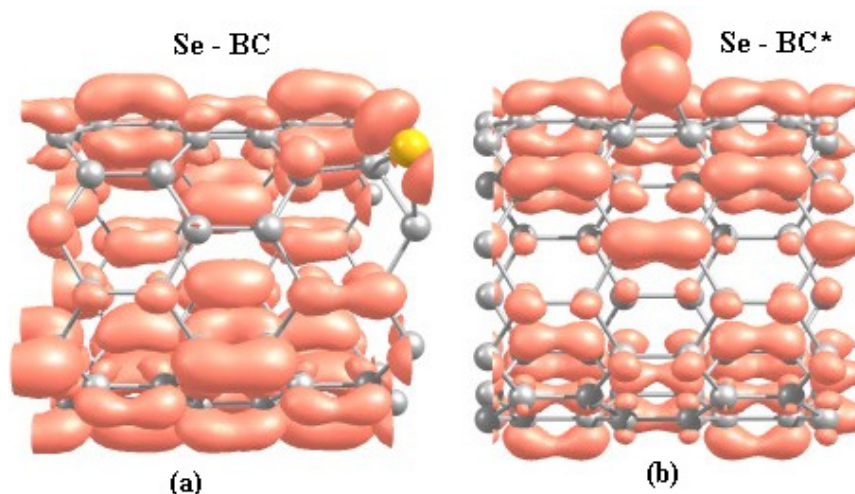


Figura 26: Densidade local de estados para as configurações BC e BC^* .

Desta forma, observamos que o Se atômico prefere ligar na configuração BC no SWCN e a estrutura de banda eletrônica se modifica próximo a energia de Fermi sobre a banda de valência e de condução devido à adsorção do Se atômico e a conseqüente hibridização.

6.3 Dímeros de Selênio Adsorvidos com Nanotubos de Carbono

Nesta seção apresentaremos os resultados da adsorção de dímeros de Se em nanotubos de carbono (8,0).

Os dímeros de Se foram aproximados da parede do SWNTs externamente em diferentes sítios BC, HC e TOP variando a posição da molécula de Se (vertical, horizontal e diagonal) como mostra a Figura 27. Para as configurações BC temos três sítios onde posicionamos o Se_2 , Figuras 27 (I), (IV) e (V). Já para as configurações HC temos apenas uma configuração no centro do hexágono, Figura 27 (VI). Temos duas configurações TOP onde os átomos de Se_2 posicionam-se sobre os átomos de C do tubo, Figuras 27 (II) e (III).

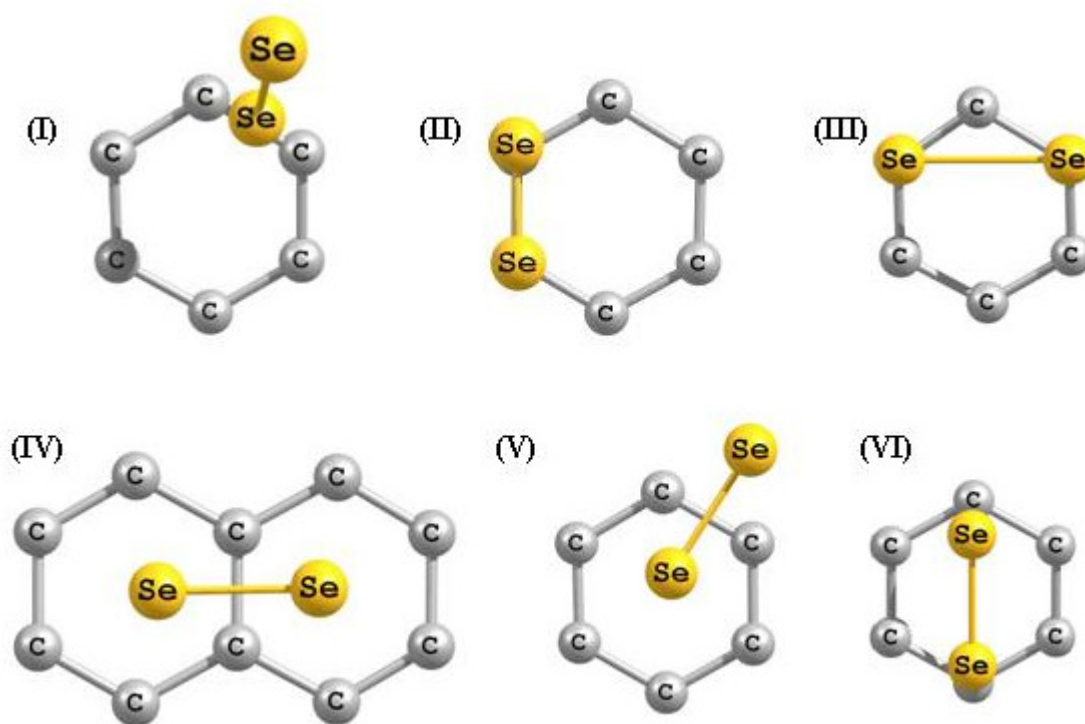


Figura 27: Representação da geometria inicial das configurações dos dímeros de Se adsorvidos com o SWNT.

As distâncias Se-Se das estruturas otimizadas são mostradas na Tabela 3 (Figura 28). Os valores para as distâncias Se-Se não variam muito nas configurações estudadas, ficando em torno de 2,2 Å. No caso do Se_2 isolado, ou seja, sem a interação da parede do nanotubo, a

distância interatômica é de 2,16 Å conforme resultados do cálculo (teórico) da literatura que comparado com resultados experimentais [67] tem o valor de 2,17 Å.

Tabela 3: Distância entre a molécula de Se e o C do tubo, energias de ligação e posições do Se₂.

| Arranjos Se ₂ | d _{Se₂-C} (Å) | E _{B1} / E _{B2} (eV) | d _{Se-Se} (Å) |
|--------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------|------------------------|
| (I) | 2,84 | 0,32 / 5,95 | 2,20 |
| (II) | 3,07 | 0,37 / 6,00 | 2,20 |
| (III) | 2,01 | 0,72 / 6,35 | 2,40 |
| (IV) | 2,22 | 0,68 / 6,30 | 2,21 |
| (V) | 2,31 | 0,97 / 6,60 | 2,23 |
| (VI) | 2,29 | 0,97 / 6,60 | 2,24 |

Os valores para as energias de ligação do sistema foram calculados pelas equações (6.1) e (6.2), conforme mostra a Tabela 3. Após a otimização dos sistemas, a configuração mais estável encontrada para os dímeros de Se interagindo com o tubo é HC no centro do hexágono (Figura 28 (VI)), com energia de ligação de 0,97 eV considerando a energia da molécula de Se₂ já formada e 6,60 eV considerando os átomos de Se isolados aproximando-se do nanotubo.

Já para as configurações BC (Figura 28 (I)) e TOP (Figura 28 (II)) observa-se uma menor estabilidade energética, com energias de ligação da ordem de 0,32 eV e 0,37 eV, respectivamente. Para uma análise mais detalhada, temos que a energia de ligação por átomo de Se é da ordem de 0,16 eV e 0,18 eV para as duas configurações (BC e TOP). Neste caso concluímos que ocorre uma adsorção física do sistema nos últimos dois casos, sendo que as distâncias entre o átomo de Se e C do tubo são da ordem de 2,95 Å enquanto inicialmente eram de aproximadamente 2,00 Å. Uma maneira de analisar esse fenômeno da adsorção física é observando que o átomo Se prefere se ligar a outro átomo da mesma espécie a ligar-se aos carbonos do nanotubo.

Para as configurações V e VI, temos a semelhança destas estruturas que são próximas as estruturas dos monômeros considerando a estabilidade final das estruturas.

Portanto, na Figura 28 temos os arranjos estruturais otimizados das diferentes configurações (I, II, III, IV, V e VI), porém numa visão lateral do tubo que comparado com a Figura 27, temos a geometria inicial das configurações dos dímeros para todas as configurações.

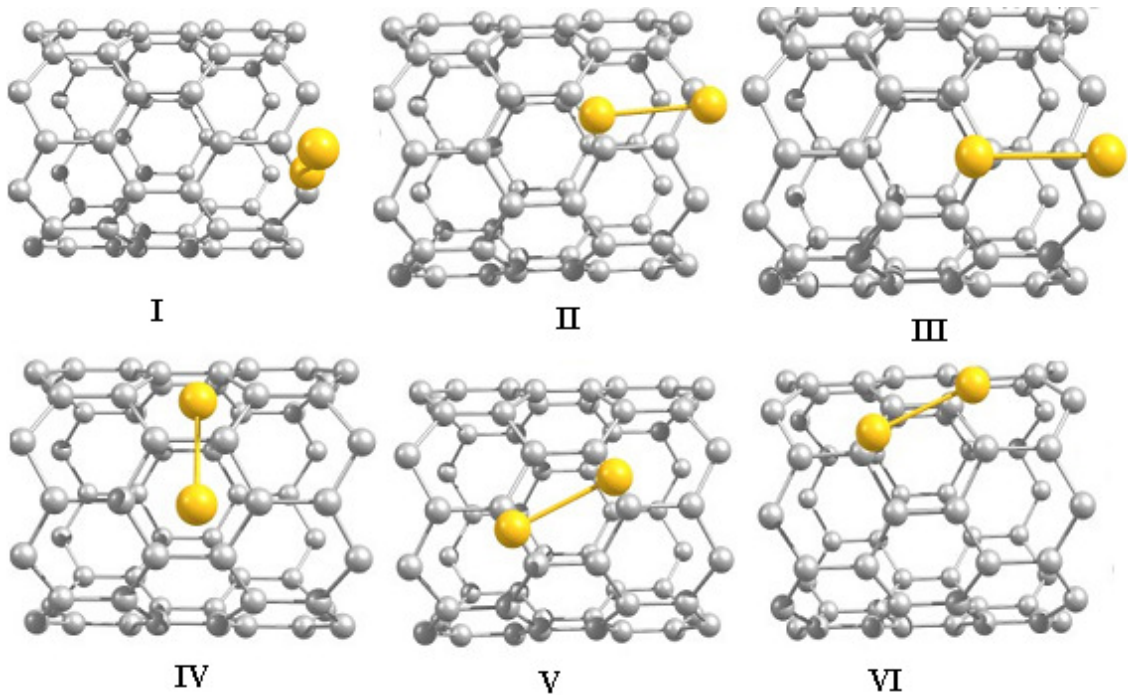


Figura 28: Geometria das configurações finais após otimização.

Na Figura 29 (a) temos as estruturas de bandas para o tubo puro (8,0) e para os dímeros interagindo com o tubo nas configurações menos estáveis e em (b) temos a densidade local de estados. Já na Figura 30 temos as estruturas de bandas para o tubo puro (8,0) com os dímeros interagindo com o tubo nas configurações mais estáveis.

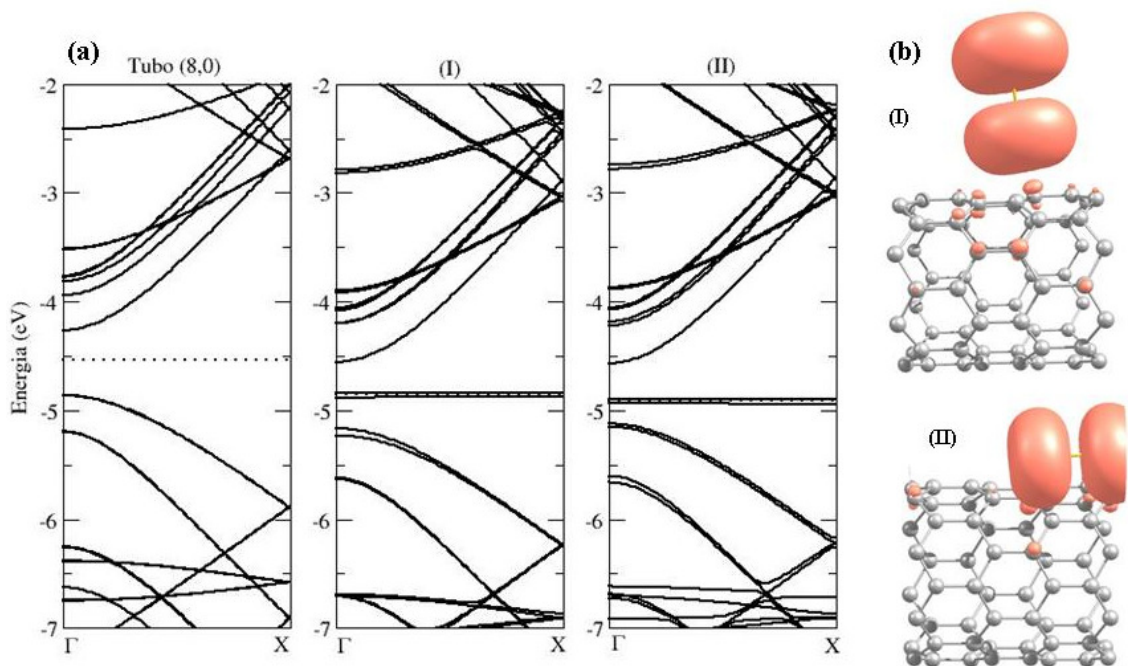


Figura 29: (a) Estruturas de bandas para o tubo puro (8,0) e Se_2 interagindo com SWNT nas configurações (I) e (II). (b) Densidade local de estados para as configurações (I) e (II).

Nas configurações I e II (Figura 29) temos a presença de níveis localizados (sem dispersão) bem próximo do nível de Fermi, sendo esses os níveis do Se. Como podemos observar não ocorre à hibridização dos níveis eletrônicos do Se com os níveis eletrônicos do C do tubo, com isso a interação do dímero com o tubo é uma interação fraca.

Nas demais configurações (III, IV, V e VI) ocorrem hibridizações dos níveis eletrônicos do Se com os níveis eletrônicos do C, de modo que, nestas configurações, a interação da molécula de Se com o tubo é maior (Figura 30).

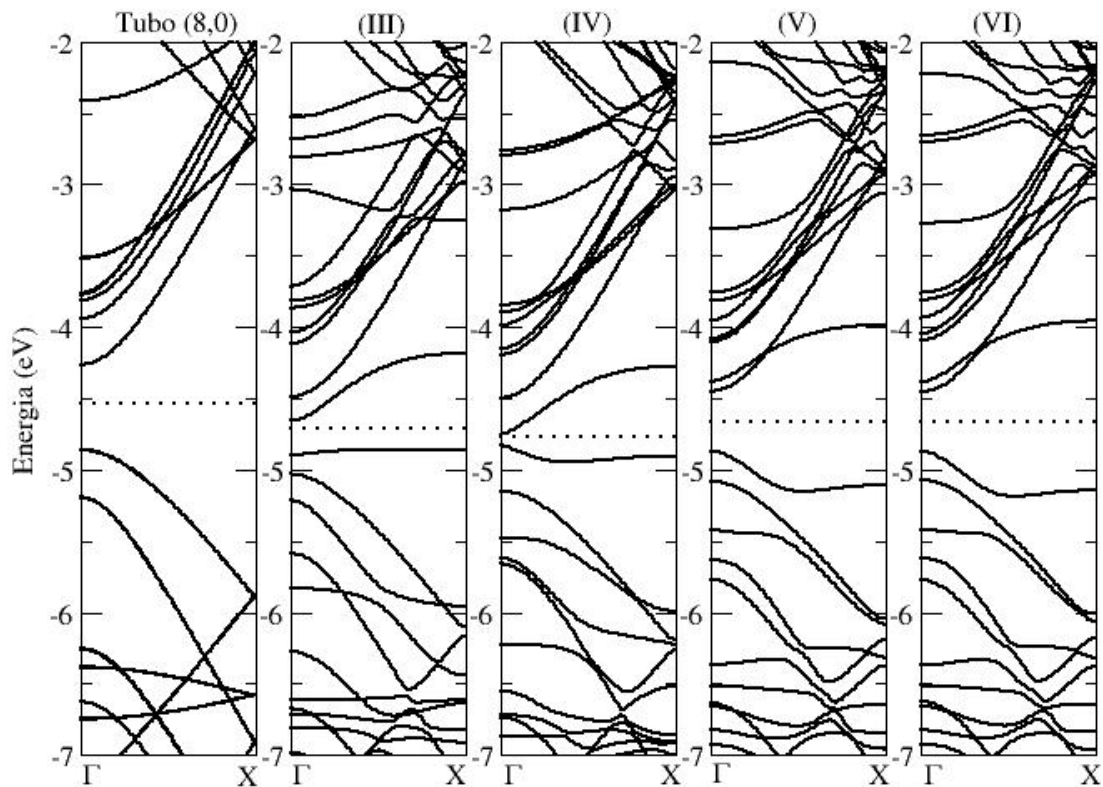


Figura 30: Estruturas de bandas para o tubo puro (8,0) e Se_2 interagindo com SWNT nas configurações (III), (IV), (V) e (VI).

Pela densidade de carga calculada ao redor do nível de Fermi, comprova-se que a molécula de Se nas configurações I e II apresentam fraca interação com o tubo (Figura 29 (b)). A contribuição de carga sobre o tubo é praticamente nula e a maior contribuição está distribuída praticamente sobre a molécula, devido ao orbital p do Se. Já para as outras configurações mostradas na Figura 30, temos a presença de carga distribuída entre o tubo e a molécula de Se, mostrando uma adsorção química.

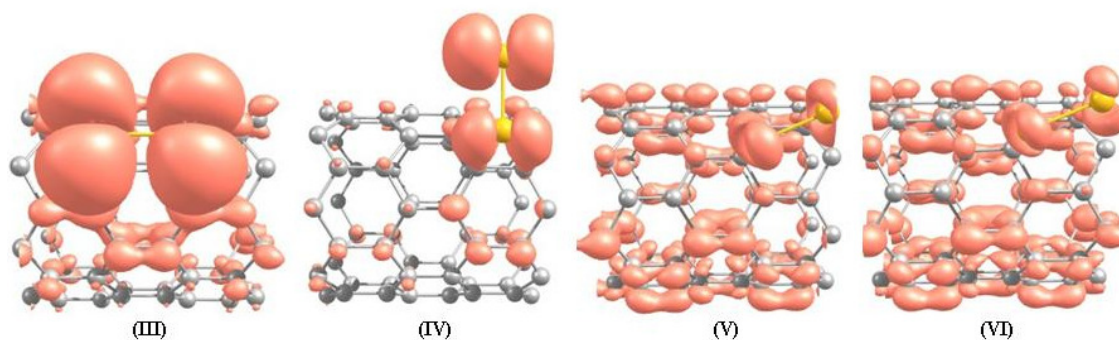


Figura 31: Densidade local de estados para as configurações III, IV, V e VI.

Comparando com o monômero de Se adsorvido no SWNT, a interação Se-C é maior, pois temos energias de ligação acima de 2,00 eV enquanto nos dímeros adsorvidos sobre os SWNT esta energia varia de 0,37 eV a 0,97 eV.

A configuração mais estável para o Se_2 adsorvido sobre o SWNT é a configuração HC (configuração VI). A estrutura eletrônica de bandas do nanotubo com o dímero apresenta alterações tanto nas bandas de valência e de condução, onde em algumas estruturas podemos perceber os níveis de energia da molécula. Além disso, nas estruturas eletrônicas para o Se_2 adsorvido observa-se sistemas dependentes da interação atômica, ou seja, dependentes da geometria, com níveis de Se_2 localizados para interações fracas (para energias de ligação menores que 0,40 eV) e níveis de Se_2 no SWNT hibridizados para interações fortes (para energias maiores que 0,65 eV).

6.4 Fio de Selênio Adsorvidos com Nanotubos de Carbono

Nesta seção apresentaremos as simulações de fios unidimensionais de selênio adsorvidos na superfície externa de SWNTs (8,0). Para estas estruturas utilizamos duas células unitárias para o nanotubo com 64 átomos de C e 4 átomos de Se igualmente espaçados com distância original, aproximadamente, de 2,00 Å.

Estudamos três configurações dos fios de Se interagindo com os nanotubos de C. Em todos os casos estudados fizemos uso de uma cadeia linear de átomos de Se, os quais foram colocados em diferentes posições em relação aos átomos de C do tubo, ou seja, aproximando-se das posições BC, HC ou TOP. A partir destas configurações os sistemas foram completamente otimizados.

É importante ressaltar que após a funcionalização todas as configurações possuem o mesmo comportamento, alcançando estruturas atômicas muito semelhantes. Observa-se uma

pequena distorção nas ligações e com isso um aumento nas distâncias de ligação entre Se-Se do fio. Devido esta distorção, o ângulo formado entre os átomos de Se do fio é de aproximadamente $\theta = 125^\circ$.

A Figura 32 apresenta a estrutura geométrica otimizada do fio de Se adsorvido no nanotubo (8,0). Em (a) temos a distância entre o fio de Se e o tubo em uma visão ao longo do eixo do tubo e em (b) temos a distância entre os átomos de Se do fio.

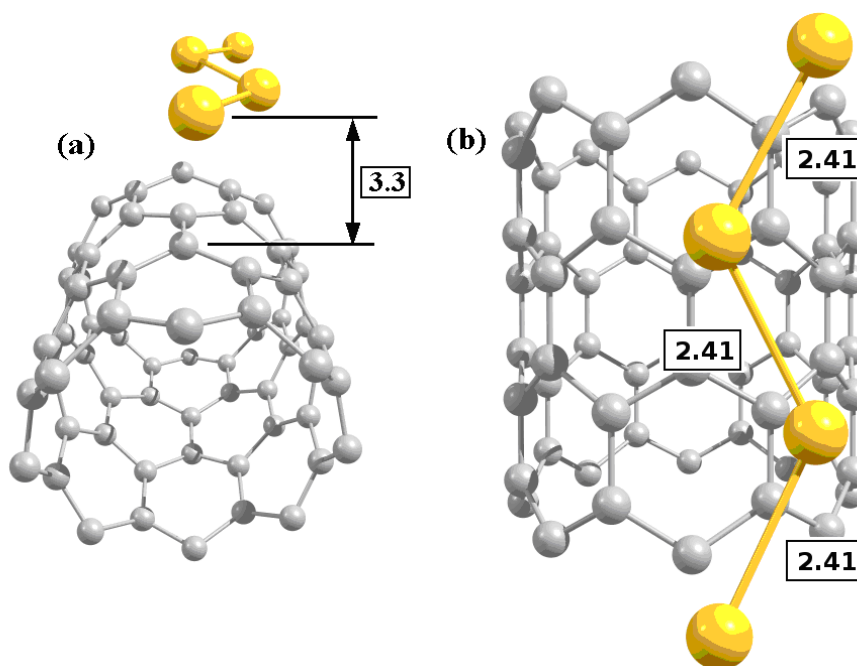


Figura 32: Estrutura geométrica do fio de Se adsorvido no SWNT (8,0). As distâncias estão representadas em Ângstrons.

As distâncias interatômicas entre o Se e o C mais próximo do tubo são aproximadamente 3,3 Å. Quando comparamos as energias de ligação do fio de Se, as quais foram calculadas usando as equações (6.1) e (6.2), com o monômero de Se interagindo com o tubo, estas apresentam energias de ligação baixas. Enquanto o monômero de Se possui energia de ligação maior que 2,00 eV quando adsorvido no SWNT, encontramos um valor de 0,13 eV por átomo de Se para o fio, indicando que a interação entre o tubo de C e o fio de Se é fraca.

Em relação ao valor de E_{B2} , calculado pela equação (6.2) temos um valor de energia em torno de 3,7 eV para cada átomo de Se do fio. Estes valores indicam que num sistema é mais fácil ocorrer uma interação da molécula já formada com o tubo do que a molécula do sistema (nesse caso o fio de Se_4) se formar e depois tentar ligar com o tubo. Também observamos que a transferência de carga entre o tubo e o fio de Se é menor que nos monômeros de Se (menor que 0,05 elétrons por Se), valor praticamente insignificante.

A Figura 33 apresenta as estruturas eletrônicas de bandas do tubo puro, fio de Se puro e fio de Se interagindo com o SWNT (8,0). Comparando as estruturas eletrônicas podemos confirmar que ocorre uma interação fraca entre o tubo e fio de Se, ou seja, uma adsorção física. Este fato é comprovado pela fraca hibridização entre os níveis dos átomos que compõe o fio de Se e os átomos de C do tubo. Observa-se que no caso do fio de Se adsorvido ocorre uma soma das bandas de energia do tubo puro com fio de Se, além disso, o comportamento metálico é evidente devido a presença do fio de Se.

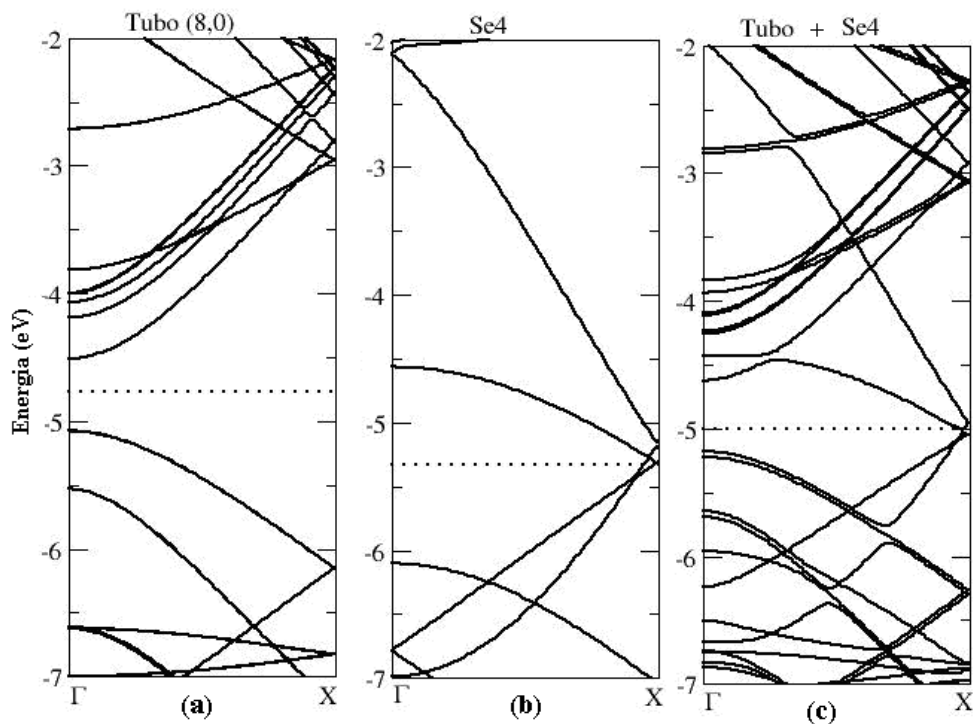


Figura 33: Estrutura eletrônica de bandas do (a) nanotubo (8,0) puro, (b) fio de Se puro e (c) fio de Se adsorvido no nanotubo. As linhas pontilhadas horizontais correspondem ao nível de Fermi.

A análise da densidade de carga pode ser visualizada a partir da Figura 33 onde apresentado a LDOS em níveis 0,32 eV acima e 0,2 eV abaixo do nível de Fermi, ou seja, a LDOS foi calculada usando valores em torno do nível de Fermi. A partir da LDOS pode-se observar que os níveis próximos a energia de Fermi são consequência do fio de Se com pouca hibridização com o SWNT, demonstrando a interação física que ocorre entre os sistemas considerados.

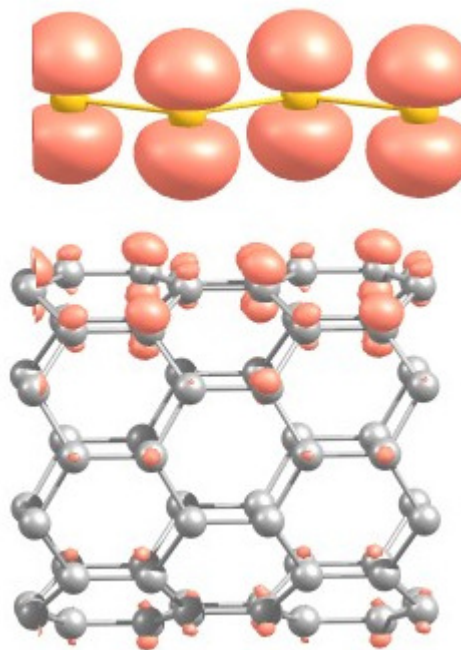


Figura 34: LDOS da configuração do fio de Se adsorvido no nanotubo ao redor do nível de Fermi.

Portanto, podemos concluir que o fio de Se adsorve fisicamente (fracamente) na estrutura do nanotubo sendo que a estrutura eletrônica não apresenta hibridização relevante entre os níveis do fio e do tubo. Observa-se que a preferência dos átomos de Se quando na presença do nanotubo é formar ligações químicas entre si sofrendo somente uma adsorção física com o nanotubo.

Por esse motivo, os resultados experimentais obtidos com uma fonte interagindo entre Se e nanotubos de carbono necessitam de um pré-processamento dos SWNTs com BuLi, para promover essa interação e a formação de um composto Se@SWNTs.

7 CONCLUSÕES

Os nanotubos de carbono vêm sendo apontados como um dos materiais mais importantes sintetizados nos últimos anos. Devido às suas propriedades singulares, são intensamente estudados visando aplicações em diversos campos.

Após sua descoberta em 1991, a funcionalização dos nanotubos, está crescendo como uma etapa chave para a preparação de novos materiais, sendo um campo fecundo de pesquisas e aplicações tecnológicas, visando aplicá-los nos mais variados campos de interesse humano. Além do mais, outras nanoestruturas vêm sendo descobertas e investigadas pelos pesquisadores.

O selênio corresponde a um dos elementos que vem despertando a atenção em grupos de pesquisa teórico e experimental, e tem aparecido como uma classe bastante promissora. Suas aplicações podem variar desde sistemas que empreguem suas propriedades eletrônicas até sistemas biológicos, onde este elemento está presente em uma série de moléculas bioativas.

Assim sendo, esta dissertação teve como objetivo principal estudar a adsorção de átomos de selênio na superfície de nanotubos de carbono (8,0) semicondutores via cálculos de primeiros princípios, a fim de conectar resultados experimentais da literatura com nossos resultados de cálculos teóricos.

Nossos resultados mostraram que a interação dos monômeros, dímeros e fios de Se com os SWNTs depende da funcionalização dessas estruturas. O tipo de interação física ou química depende da quantidade de átomos de Se usados na funcionalização dos sistemas e os diferentes sítios BC, HC e TOP variando a posição do átomo/molécula de Se.

Para os monômeros estudamos três diferentes configurações (BC, HC e TOP). Após a funcionalização dos sistemas observamos que o Se atômico prefere ligar na configuração BC no SWNT, porém, em sítios diferentes. Em relação às propriedades eletrônicas verificamos que a estrutura eletrônica de banda se modifica próximo a energia de Fermi sobre a banda de valência e de condução devido à adsorção do Se atômico, mostrando que ocorre uma adsorção química, o que é comprovado quando calculamos a energia de ligação.

Já para os dímeros de Se foram estudadas seis configurações aproximando a molécula Se_2 do SWNT em diferentes sítios. Na estrutura eletrônica de bandas dos nanotubos, percebemos que com a interação do Se_2 ocorre alteração nas bandas de valência e de condução devido a presença do dímero, mas, em algumas estruturas, podemos perceber os níveis de energia da molécula.

No entanto, as estruturas eletrônicas para o Se_2 adsorvido resultou em sistemas dependentes da interação atômica, com níveis de Se_2 localizados para interações fracas onde as energias de ligação são menores que 0,4 eV (configurações I e II) e níveis de Se_2 no SWNT hibridizado para interações fortes onde as energia são maiores que 0,65 eV (configurações III, IV, V e VI). Com isso, a configuração mais estável para o dímero adsorvido sobre a SWNT é a configuração com o átomo de Se no centro do hexágono.

No fio de selênio, também foram variadas às configurações de Se_4 aproximando-se das posições BC, HC e TOP. Após a funcionalização todas as configurações possuíram o mesmo comportamento, sendo adsorvidos fisicamente (fracamente) na estrutura do nanotubo. A estrutura eletrônica não mostrou hibridização relevante entre os níveis do fio e do tubo, pois, em relação à energia de ligação encontramos um valor de 0,13 eV por átomo de Se para o fio. Além disso, na banda de energia do sistema temos um comportamento metálico devido a presença do fio de Se.

Com isso, vimos que a interação dos monômeros, dímeros e fios de Se variam entre interações físicas e químicas dependendo da configuração adotada e da quantidade de átomos que interagem com o SWNT, pois para os monômeros tivemos adsorção química enquanto que para o fio de Se tivemos somente adsorção física e para os dímeros encontramos os dois tipos de interação (física e química) dependendo da posição dos átomos de Se.

Finalizando, todos os estudos realizados nesta Dissertação com nanotubos de carbono, despertam maiores interesses para pesquisas e aplicações tecnológicas, pois como tentamos conectar os resultados experimentais com teóricos já temos resultados compatíveis como transferência de carga e interação entre os sistemas.

Além disso, outras formas de funcionalização com diferentes estruturas de selênio serão exploradas em trabalhos futuros, como recobrimento completo de SWNTs por estruturas de Se, bem como a aglomeração de SWNTs envolvidos por nanoestruturas de Se.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl e R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [3] Disponível em <<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias>>
- [4] M.V. Chernysheva; E.A. Kiseleva; N.I. Verbitskii; A.V. Eliseev; A.V. Lukashin; Yu.D. Tretyakov; S.V. Savilov; N.A. Kiselev; O.M. Zhigalina; A.S. Kumskov; A.V. Krestinin; J.L. Hutchison, *Physica E*. **40**, 2283 (2008).
- [5] O. E. D. Rodrigues, G. D. Saraiva, R. O. Nascimento, E. B. Barros, J. Mendes Filho, Y. A. Kim, H. Muramatsu, M. Endo, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, e A. G. Souza Filho, *Nano lett.* **8**, 3651 (2008).
- [6] F. A. Carey, *Organic Chemistry*, McGraw-Hill, Charlottesville (2000).
- [7] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London (1998).
- [8] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus e P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, New York (1996).
- [9] M. S. Dresselhaus, *et al.* Intercalation compounds of graphite. *Adv. Phys.*, **51**, 1 (2002).
- [10] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov e A. K. Geim, *PNAS* **102**, 10451 (2005).
- [11] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, e P. Kim, *Nature* **438**, 201 (2005).

- [12] V.I. Kostikov, N.N. Shipkov, I.A. Kalashnikov, *et al* . Grafitação e Formação dos Diamantes . Ed. Metallogia 224 (1991).
- [13] J. Robertson, Diamond like amorphous carbon. Material Science and Engineering R **37**, 129 (2002).
- [14] O. D. R. Salmón, *Estudo Teórico Computacional da Interação de Átomos com Fulerenos*, Tese de Mestrado – Centro Brasileiro de pesquisas, Rio de Janeiro - (2005).
- [15] Disponível em: <http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/index.html>.
- [16] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez e R. Beyers, Nature **363**, 605 (1993).
- [17] S. Iijima e T. Ichihashi, Nature **363**, 603 (1993).
- [18] S. B. Fagan, *Funcionalização de Nanotubos de Carbono: uma Abordagem de Primeiros Princípios*, Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Maria (2003).
- [19] J. C. Charlier, X. Blasé, S. Roche, Rev. Mod. Phys., **79** (2007).
- [20] Disponível em: <<http://www.nano.physik.uni-muenchen.de/beierlein/nanotubes.html>>.
- [21] A. G. Souza, S. B. Fagan, *Funcionalização Química de Nanotubos de Carbono*, p.7. (2006).
- [22] C. Journet, P. Bernier, Appl. Phys. A, **67**, 1 (1998).
- [23] B. Bhushan, *Springer Hand Book of Nanotechnology*, Ed. Bharat Bhushan, (2004).
- [24] T. Guo, P. Nikolaev, A. Rinzler, D. Tamánek, D. T. Colbert, R.E. Smalley, J. Phys. Chem. **99**, 10694 (1995).

- [25] B. I. Yakobson e R. E. Smalley, *Am. Scient.* **85**, 324 (1997).
- [26] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **243**, 49 (1995).
- [27] Disponível em: <http://www2.dbd.pucRio.br/pergamum/teseabertas/0521262_07_cap02.pdf>.
- [28] H. Dai, *Surf. Sci.* **500**, 218 (2002).
- [29] Disponível em: <<http://www.fisica.ufc.br/redenano/capaz.pdf>>.
- [30] A. G. Souza e S. B. Fagan, *Quim. Nova* **30**, 1695 (2007).
- [31] Y. Zhang, et al. *Chem. Phys. Lett.* **331**, 35 (2000).
- [32] Y.-P. Sun, K. Fu, Y. Lin e W. Huang, *Acc. Chem. Res.* **35**, 1096 (2002).
- [33] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Nature* **287**, 622 (2000).
- [34] S. B. Sinnott, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2**, 113 (2002).
- [35] A. Srivastava, O. N. Srivastava, S. Talapatra, R. Vajtai, P. M. Ajayan, *Nat. Mater.*, **3**, 610 (2004).
- [36] P. Giannozzi, R. Car, and G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **118** (2003).
- [37] A. Tchernatinsky, S. Desai, G. U. Sumanasekera, C. S. Jayanthi, and S. Y. Wu, B. Nagabhirava and B. Alphenaar, *J. Appl Phys.* **99** (2006).
- [38] V.I. A. Margulis, E. E. Muryumin, *Phys. Rev.*, **75** (2007).
- [39] G. Muges, W-W. Du Mont, H. Sies, *Chem. Rev.* **101**, 2125 (2001).

- [40] C. W. Nogueira, G. Zeni, J. B. T. Rocha, *Chem. Rev.* **104**, 6255 (2004).
- [41] G. Viswanathan, N. Chakrapani, H. Yang, B. Wei, H. Chung, K. Cho, C. Y. Ryu, P. M. Ajayan, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9258 (2003).
- [42] L. Ren, H. Zhang, P. Tan, Y. Chen, Z. Zhang, Y. Chang, J. Xu, F. Yang, D. YU, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 4627 (2004).
- [43] IV Escola de Inverno do CBPF; de 15 a 26 de julho de 2002, Brasília.
- [44] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón e D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, 2745 (2002).
- [45] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [46] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, Urbana-Champaign (2004).
- [47] N. Troullier e J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [48] M. Born e J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys. (Leipzig)* **84**, 457 (1927).
- [49] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [50] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [51] Disponível em <http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/index.html>.
- [52] T. Fermi, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [53] J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*, Livraria da Física, São Paulo (2004).

- [54] D. M. Ceperly e B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [55] J. P. Perdew e A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [56] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865, (1996).
- [57] R. G. Amorin, *Cálculos de Primeiros Princípios para o BaO*, Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de São Carlos (2005).
- [58] G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schluter, *Phys. Rev. B* **29**, 4199, (1982).
- [59] D. M. Bylander e L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **36**, 3229 (1987).
- [60] G. P. Kerker, *J. Phys. C* **13**, 189 (1978).
- [61] A. A. Lino, *Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Nanotubos de Dióxido de Titânio por Primeiros Princípios*, Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Minas Gerais (2007).
- [62] J. Rossato, *Estudo da Formação de vacância Induzida em Nanotubos de Carbono*, Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Maria (2004).
- [63] E. Artaho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. Garcia e J. M. Soler, *Phys. Stat. Sol. (b)* **215**, 809 (1999).
- [64] J. Chancolon, F. Archambault, S. Bonnamy, A. Traverse, L. Olivi e G. Vlaic, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**, 99 (2006).
- [65] H. J. Monkhorst e J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [66] S. B. Fagan, A. J. R. Silva, R. Mota, R. J. Baierle, A. Fazzio, *Phys. Rev. B* **67**, 033405 (2003).
- [67] A. A. Demkov, O. J. Sankey, *Phys. Condens. Matter*, **13**, 10433 (2001).