

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

ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO DE  
OXIGÊNIO COM NANOTUBOS DE  $BC_2N$

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Caroline Jaskulski Rupp

Santa Maria, RS, Brasil

2011

PPGFis/UFSM,RS, RUPP, Caroline Jaskulski Mestre 2011

# ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO DE OXIGÊNIO COM NANOTUBOS DE BC<sub>2</sub>N

por

**Caroline Jaskulski Rupp**

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 a obtenção do grau de **Mestre em Física.**

**Orientador: Rogério José Baierle**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2011**

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

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

**ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO DE OXIGÊNIO COM  
NANOTUBOS DE  $BC_2N$**

elaborada por  
**Caroline Jaskulski Rupp**

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

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

**Rogério José Baierle, Dr.** (Presidente/Orientador)

---

**Jussane Rossato, Dr<sup>a</sup>.** (UNIFRA)

---

**Marcos Antonio Villetti, Dr.** (UFSM)

Santa Maria, 19 de abril de 2011.

*Aos meus pais, Nicodemo e Cecília,  
pelo amor, carinho, apoio e compreensão.*

# AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos as pessoas e instituições que tornaram possível a realização desta dissertação.

- Aos meus pais, Nicodemo e Cecília, pelo amor, dedicação, carinho, preocupação e apoio em minhas decisões;

- Aos meus irmãos, André e Alexandro, pelo amor e conselhos;

- Ao Jonas Anversa, pelo carinho e paciência;

- Ao professor Rogério José Baierle, pela orientação, paciência e dedicação na construção desta dissertação;

- A todos os professores que contribuíram para a minha formação acadêmica, em especial ao professor Celso Arami Marques da Silva;

- Aos meus colegas e amigos do Laboratório de Estrutura Eletrônica dos Materiais (LEELMAT), pela ajuda e incentivo;

- Aos funcionários, Fredkson Antonio Pinto e Saionara Machado Dutra, pela dedicação;

- Ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM);

- A Universidade Federal de Santa Maria (UFSM);

- A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro durante o mestrado;

- Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD-SP) e ao Centro Nacional de Supercomputação (CESUP-RS), pelo suporte computacional.

- A Deus, pelas oportunidades oferecidas.

# RESUMO

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

## ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO DE OXIGÊNIO COM NANOTUBOS DE BC<sub>2</sub>N

AUTOR: Caroline Jaskulski Rupp

ORIENTADOR: Rogério José Baierle

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 19 de abril de 2011.

Utilizando cálculos de primeiros princípios fundamentados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com polarização de *spin* e pseudopotenciais de norma conservada, estudamos as propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de BC<sub>2</sub>N e a sua interação com oxigênio atômico e molecular. A interação com oxigênio atômico foi investigada através de defeitos de oxigênio substitucional e oxigênio intersticial em nanotubos de BC<sub>2</sub>N do tipo II com duas quiralidades diferentes: *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0). A interação com oxigênio molecular foi investigada através da adsorção de uma molécula de O<sub>2</sub> na superfície interna e externa de um nanotubo de BC<sub>2</sub>N *armchair* (3,3) do tipo II. Nossos resultados mostram que o oxigênio no sítio do nitrogênio (O<sub>N</sub>) é o sítio mais favorável para o defeito de oxigênio substitucional e as propriedades eletrônicas apresentam características semelhantes para os dois nanotubos e níveis doadores rasos estão presentes. Para o defeito de oxigênio intersticial, o oxigênio entre a ligação de boro e de carbono C<sub>I</sub> (B-O-C<sub>I</sub>) é o sítio mais favorável e as propriedades eletrônicas apresentam poucas modificações em comparação com os sistemas pristina. Para a interação de oxigênio molecular com um nanotubo de BC<sub>2</sub>N *armchair* (3,3), a configuração mais estável é obtida para a molécula de O<sub>2</sub> adsorvida internamente e perpendicularmente ao eixo do nanotubo (3,3). Esta configuração também é a mais estável, considerando as interações de Van der Waals entre o nanotubo e a molécula de O<sub>2</sub> no cálculo das energias de ligação. As propriedades eletrônicas são pouco modificadas pela presença da molécula de O<sub>2</sub>, ou seja, apresentam

---

dois níveis de *spin down* no *gap* de energia que estão localizados na molécula de O<sub>2</sub>. Concluimos que a interação entre o nanotubo (3,3) e a molécula de O<sub>2</sub> é uma interação física, tipo interação de Van der Waals.

Palavras-chave: Teoria do Funcional da Densidade; nanotubos de BC<sub>2</sub>N; oxigênio.



# ABSTRACT

MASTER DISSERTATION

Program of Pos Graduation on Physics

Federal University of Santa Maria

## THEORETICAL STUDY OF THE OXYGEN INTERACTION WITH BC<sub>2</sub>N NANOTUBES

AUTHOR: Caroline Jaskulski Rupp

ADVISOR: Rogério José Baierle

Date and place: Santa Maria, april 19<sup>th</sup> 2011.

Using first principles calculations based on the Density Functional Theory (DFT) with spin polarization and norm conserving fully separable pseudopotentials, we have studied the structural and electronic properties of the BC<sub>2</sub>N nanotubes and its interaction with oxygen atomic and molecular. The interaction with the atomic oxygen is investigated using substitutional and interstitial oxygen defects in type II BC<sub>2</sub>N nanotubes with two different chiralities: the armchair (3,3) and the zigzag (5,0). The interaction with the oxygen molecular is investigated by the adsorption of the O<sub>2</sub> in the inner and outer surfaces of a type II armchair (3,3) BC<sub>2</sub>N nanotube. Our results show that the oxygen in the nitrogen site (O<sub>N</sub>) is the most favorable site for the substitutional oxygen defect and the electronic properties are similar for the two nanotubes, and shallow donor levels are observed. For the interstitial oxygen defects, the oxygen between the bond of boron and C<sub>I</sub> carbon (B-O-C<sub>I</sub>) is the most favorable site and electronic properties are only slightly modified compared with the pristine systems. For the interaction of oxygen molecular with a armchair (3,3) BC<sub>2</sub>N nanotube, the most stable configuration is obtained for the O<sub>2</sub> molecule in the inner surface and perpendicular to the nanotube axis. This configuration is also more stable, considering the Van der Waals interactions between the nanotube and the O<sub>2</sub> molecule in the calculation of binding energies. The electronic properties are not changed. We concluded that the interaction between the (3,3) nanotube and the O<sub>2</sub> molecule is a physical process, ruled by the Van der Waals interactions.

Keywords: density functional theory; BC<sub>2</sub>N nanotubes; oxygen.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Imagem obtida por Sumio Iijima contendo os nanotubos de carbono de múltiplas camadas: (a) cinco camadas, (b) duas camadas e em (c) sete camadas. ....	20
Figura 1.2 - Representação do vetor quiral ( $\vec{C}_h$ ) e do vetor de translação ( $\vec{T}$ ) em uma folha bidimensional de grafite. ....	21
Figura 1.3 - As diferentes configurações para os nanotubos de carbono de uma única camada: (a) <i>zigzag</i> (10,0), (b) <i>armchair</i> (6,6) e (c) <i>quiral</i> (9,6). ....	23
Figura 1.4 - (a) Folha isolada de nitreto de boro hexagonal mostrando os vetores da rede ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ ) e o vetor quiral $\vec{C}_h$ . (b) A zona de Brillouin no espaço recíproco e os vetores da rede ( $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ ) para uma folha isolada. ....	26
Figura 1.5 - As três diferentes estruturas para a camada de BC <sub>2</sub> N: (a) tipo I, (b) tipo II e (c) tipo III. Em cada caso, a célula unitária contém oito átomos. (d) A zona de Brillouin no espaço recíproco correspondente a camada de BC <sub>2</sub> N. ....	28
Figura 1.6 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) dos nanotubos de uma única camada C-BN em (b) e (c); e com nanopartículas de Ni+Co em (a). ....	31
Figura 3.1 - Geometria dos nanotubos de BC <sub>2</sub> N do tipo II: (a) nanotubo <i>armchair</i> (3,3) com 144 átomos e em (b) nanotubo <i>zigzag</i> (5,0) com 160 átomos. ....	67
Figura 3.2 - Estrutura eletrônica de bandas para os nanotubos de BC <sub>2</sub> N do tipo II usando uma célula unitária convencional: (a) <i>armchair</i> (3,3) e (b) <i>zigzag</i> (5,0); e usando o método de supercélula: (c) <i>armchair</i> (3,3) e (d) <i>zigzag</i> (5,0). A linha tracejada em vermelho indica o nível de Fermi. O nível de Fermi foi tomado como referência para o zero de energia. ....	68
Figura 3.3 - Densidades de estados totais (DOS) para os nanotubos de BC <sub>2</sub> N: (a) <i>armchair</i> e (b) <i>zigzag</i> . ....	69
Figura 3.4 - Densidades de estados projetadas (PDOS) para o nanotubo BC <sub>2</sub> N <i>armchair</i> . A linha tracejada em vermelho indica o nível de Fermi. ....	70
Figura 3.5 - Configuração local não otimizada e otimizada contendo 13 átomos para o defeito de oxigênio substitucional no sítio do boro [(a) e (b)] e substitucional no sítio do carbono C <sub>I</sub> [(c) e (d)] no nanotubo de BC <sub>2</sub> N <i>armchair</i> (3,3). As distâncias de ligação	

---

entre os átomos são dadas em Å. ....	72
Figura 3.6 - Configuração local não otimizada e otimizada contendo 13 átomos para o defeito de oxigênio substitucional no sítio do carbono $C_{II}$ [(a) e (b)] e substitucional no sítio do nitrogênio [(c) e (d)] no nanotubo de $BC_2N$ <i>armchair</i> (3,3). As distâncias de ligação entre os átomos são dadas em Å. ....	73
Figura 3.7 - Estruturas eletrônicas de bandas: (a) nanotubo de $BC_2N$ <i>armchair</i> (3,3) e (b) com o defeito de $O_N$ ; (c) nanotubo de $BC_2N$ <i>zigzag</i> (5,0) e em (d) com o defeito de $O_N$ . A linha tracejada em vermelho indica o nível de Fermi. O topo da banda de valência foi tomado como referência para o zero da energia. ....	79
Figura 3.8 - Densidades de estados totais (DOS) para o defeito de oxigênio substitucional no sítio do nitrogênio ( $O_N$ ) nos nanotubos de $BC_2N$ : (a) <i>armchair</i> (3,3) e (b) <i>zigzag</i> (5,0). O nível de Fermi para o sistema pristina é indicado por uma linha tracejada em preto e o nível de Fermi para o defeito de $O_N$ é indicado por uma linha tracejada em azul. ....	79
Figura 3.9 - Densidades de estados projetadas (PDOS) para o defeito de oxigênio substitucional no sítio do nitrogênio ( $O_N$ ) nos nanotubos de $BC_2N$ : (a) <i>armchair</i> (3,3) e (b) <i>zigzag</i> (5,0). ....	80
Figura 3.10 - Estruturas eletrônicas de bandas: (a) nanotubo de $BC_2N$ <i>armchair</i> (3,3) e em (b) com o defeito de $O_B$ ; (c) nanotubo de $BC_2N$ <i>zigzag</i> (5,0) e em (d) com o defeito de $O_B$ . Os níveis de <i>spin up</i> são representados por linhas contínuas e os níveis de <i>spin down</i> são representados por linhas pontilhadas. ....	81
Figura 3.11 - Densidades de estados totais (DOS) para o defeito de oxigênio substitucional no sítio do boro ( $O_B$ ) nos nanotubos de $BC_2N$ : (a) <i>armchair</i> (3,3) e (b) <i>zigzag</i> (5,0). O nível de Fermi para o sistema pristina é indicado por uma linha tracejada em preto e o nível de Fermi para o defeito de $O_B$ é indicado por uma linha tracejada em rosa. ....	82
Figura 3.12 - Isosuperfícies para as densidades de cargas totais (representada em verde) do defeito de oxigênio substitucional no sítio do boro ( $O_B$ ) nos nanotubos de $BC_2N$ <i>armchair</i> (3,3): (a) para o nível de energia $c_1$ e (b) para o nível de energia $c_2$ da estrutura eletrônica de bandas. A curva de nível usada foi de $0,001 e/\text{Å}^3$ . ....	83
Figura 3.13 - Isosuperfícies para as densidades de cargas totais (representada em verde) do defeito de oxigênio substitucional no sítio do boro ( $O_B$ ) nos nanotubos de $BC_2N$ <i>zigzag</i>	

---

(5,0): (a) para o nível de energia  $v_1$  e (b) para o nível de energia  $c_1$  da estrutura eletrônica de bandas. A curva de nível usada foi de  $0,001 \text{ e}/\text{Å}^3$ . ..... 84

Figura 3.14 - Estruturas eletrônicas de bandas: (a) nanotubo de  $\text{BC}_2\text{N}$  *armchair* (3,3) e em (b) com o defeito de  $\text{O}_{CI}$ ; (c) nanotubo de  $\text{BC}_2\text{N}$  *zigzag* (5,0) e em (d) com o defeito de  $\text{O}_{CI}$ . ..... 85

Figura 3.15 - Densidades de estados totais (DOS) para o defeito de oxigênio substitucional no sítio do carbono  $C_I$  ( $\text{O}_{CI}$ ) nos nanotubos de  $\text{BC}_2\text{N}$ : (a) *armchair* (3,3) e (b) *zigzag* (5,0). O nível de Fermi para o sistema pristina é indicado por uma linha tracejada em preto e o nível de Fermi do defeito de  $\text{O}_{CI}$  é indicado por uma linha tracejada em azul claro. .... 86

Figura 3.16 - Isosuperfícies para as densidades de cargas totais (representada em verde) do defeito de oxigênio substitucional no sítio do carbono  $C_I$  ( $\text{O}_{CI}$ ) no nanotubo de  $\text{BC}_2\text{N}$  *armchair* (3,3): (a) para o nível de energia  $v_1$ , (b) para o nível de defeito  $c_1$  e (c) para o nível de defeito  $c_2$  da estrutura eletrônica de bandas. A curva de nível usada foi de  $0,001 \text{ e}/\text{Å}^3$ . ..... 87

Figura 3.17 - Isosuperfície para a densidade de carga total (representada em verde) do nível de defeito  $v_1$  da estrutura eletrônica de bandas do defeito de oxigênio substitucional no sítio do carbono  $C_I$  ( $\text{O}_{CI}$ ) no nanotubo de  $\text{BC}_2\text{N}$  *zigzag* (5,0). A curva de nível usada foi de  $0,001 \text{ e}/\text{Å}^3$ . ..... 88

Figura 3.18 - Estruturas eletrônicas de bandas: (a) nanotubo de  $\text{BC}_2\text{N}$  *armchair* (3,3) e (b) com o defeito de  $\text{O}_{CII}$ ; (c) nanotubo de  $\text{BC}_2\text{N}$  *zigzag* (5,0) e (d) com o defeito de  $\text{O}_{CII}$ . ..... 89

Figura 3.19 - Densidades de estados totais (DOS) para o defeito de oxigênio substitucional no sítio do carbono  $C_{II}$  ( $\text{O}_{CII}$ ) nos nanotubos de  $\text{BC}_2\text{N}$ : (a) *armchair* (3,3) e (b) *zigzag* (5,0). O nível de Fermi para o sistema pristina é indicado por uma linha tracejada em preto e o nível de Fermi do defeito de  $\text{O}_{CII}$  é indicado por uma linha tracejada em verde. .... 90

Figura 3.20 - Isosuperfícies para as densidades de cargas totais (representada em verde) do defeito de oxigênio substitucional no sítio do carbono  $C_{II}$  ( $\text{O}_{CII}$ ) no nanotubo de  $\text{BC}_2\text{N}$  *armchair* (3,3): (a) para o nível de defeito  $v_1$ , (b) para o nível de defeito  $c_1$  e (c) para o nível de defeito  $c_2$  da estrutura eletrônica de bandas. A curva de nível usada foi de  $0,001 \text{ e}/\text{Å}^3$ . ..... 91

---

Figura 3.21 - Configuração local otimizada contendo 61 átomos para o defeito de oxigênio intersticial entre as ligações de boro e de carbono $C_I$ (B-O- $C_I$ ): (a) no nanotubo (3,3) e (b) no nanotubo (5,0); e para o defeito de oxigênio intersticial entre as ligações de boro e de nitrogênio (B-O-N): (c) no nanotubo (3,3) e (d) no nanotubo (5,0). As distâncias de ligação entre os átomos são dadas em Å. ....	93
Figura 3.22 - Configuração local otimizada contendo 61 átomos para o defeito de oxigênio intersticial entre as ligações de carbono $C_I$ e de carbono $C_{II}$ ( $C_I$ -O- $C_{II}$ ): (a) no nanotubo (3,3) e (b) no nanotubo (5,0); e para o defeito de oxigênio intersticial entre as ligações de nitrogênio e de carbono $C_{II}$ (N-O- $C_{II}$ ): (c) no nanotubo (3,3) e (d) no nanotubo (5,0). As distâncias de ligação entre os átomos são dadas em Å. ....	94
Figura 3.23 - Estruturas eletrônicas de bandas dos nanotubos de $BC_2N$ <i>armchair</i> (3,3): (a) sistema pristina (3,3); e com o defeito de oxigênio intersticial: (b) B-O- $C_I$ , (c) B-O-N, (d) $C_I$ -O- $C_{II}$ e (e) N-O- $C_{II}$ . A linha tracejada em vermelho indica o nível de Fermi. O topo da banda de valência foi tomado como referência para o zero da energia. ....	100
Figura 3.24 - Estruturas eletrônicas de bandas dos nanotubos de $BC_2N$ <i>zigzag</i> (5,0): (a) sistema pristina (5,0); e com o defeito de oxigênio intersticial: (b) B-O- $C_I$ , (c) B-O-N, (d) $C_I$ -O- $C_{II}$ e (e) N-O- $C_{II}$ . ....	100
Figura 3.25 - Densidades de estados projetadas (PDOS) sobre os orbitais $2p$ do átomo de oxigênio para o defeito de oxigênio intersticial em nanotubos de $BC_2N$ <i>armchair</i> (3,3): (a) B-O- $C_I$ , (b) B-O-N, (c) $C_I$ -O- $C_{II}$ e (d) N-O- $C_{II}$ . ....	101
Figura 3.26 - Densidades de estados projetadas (PDOS) sobre os orbitais $2p$ do átomo de oxigênio para o defeito de oxigênio intersticial em nanotubos de $BC_2N$ <i>zigzag</i> (5,0): (a) B-O- $C_I$ , (b) B-O-N, (c) $C_I$ -O- $C_{II}$ e (d) N-O- $C_{II}$ . ....	101
Figura 3.27 - Isosuperfícies para as densidades de cargas totais (representada em verde) para o nível de energia $c_1$ da estrutura eletrônica de bandas do defeito de oxigênio intersticial: (a) entre as ligações de boro e de carbono $C_I$ (B-O- $C_I$ ) e (b) entre as ligações de nitrogênio e de carbono $C_{II}$ (N-O- $C_{II}$ ) no nanotubo $BC_2N$ <i>armchair</i> (3,3). A curva de nível usada foi de $0,0015 e/\text{Å}^3$ . ....	102
Figura 3.28 - Isosuperfícies para as densidades de cargas totais (representada em verde) para o nível de energia $c_1$ da estrutura eletrônica de bandas do defeito de oxigênio intersticial: (a) entre as ligações de boro e de nitrogênio (B-O-N) e (b) entre as ligações de	

---

carbono $C_I$ e de carbono $C_{II}$ ( $C_I$ -O- $C_{II}$ ) no nanotubo $BC_2N$ <i>armchair</i> (3,3). A curva de nível usada foi de $0,0015 e/\text{\AA}^3$ . .....	104
Figura 3.29 - Configuração local não otimizada para a adsorção de uma molécula de $O_2$ na superfície interna de um nanotubo de $BC_2N$ <i>armchair</i> (3,3): (a) com a molécula em uma posição paralela ao eixo do nanotubo e em (b) com a molécula em uma posição perpendicular ao eixo do nanotubo. ....	108
Figura 3.30 - Configuração local não otimizada para a adsorção de uma molécula de $O_2$ na superfície externa de um nanotubo de $BC_2N$ <i>armchair</i> (3,3): (a) com a molécula em uma posição paralela ao eixo do nanotubo e em (b) com a molécula em uma posição perpendicular ao eixo do nanotubo.....	109
Figura 3.31 - Estruturas eletrônicas de bandas de um nanotubo de $BC_2N$ <i>armchair</i> (3,3): (a) sistema pristina; e com a adsorção da molécula de $O_2$ na superfície interna: (b) com a molécula de $O_2$ paralela ao eixo do nanotubo e (c) com a molécula de $O_2$ perpendicular ao eixo do nanotubo; e na superfície externa: (d) com a molécula de $O_2$ paralela ao eixo do nanotubo e (e) com a molécula de $O_2$ perpendicular ao eixo do nanotubo. A linha tracejada em vermelho indica o nível de Fermi. O topo da banda de valência foi tomado como referência para o zero da energia. ....	113
Figura 3.32 - Densidades de estados projetadas (PDOS) sobre os orbitais $2p$ da molécula de $O_2$ para a adsorção de uma molécula de $O_2$ em um nanotubo de $BC_2N$ <i>armchair</i> (3,3): na superfície interna [(a) com a molécula de $O_2$ paralela ao eixo do nanotubo e (b) com a molécula de $O_2$ perpendicular ao eixo do nanotubo] e na superfície externa [(c) com a molécula de $O_2$ paralela ao eixo do nanotubo e (d) com a molécula de $O_2$ perpendicular ao eixo do nanotubo]. ....	114

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Parâmetros $C_6$ (em $Jnm^6mol^{-1}$ ) e raios de Van der Waals $R_o$ (em Å) para os elementos do hidrogênio até o xenônio. ....	55
Tabela 3.1 - Distâncias de ligação para os átomos de boro, carbono e nitrogênio obtidas para a folha de $BC_2N$ , para o nanotubo <i>armchair</i> (3,3) e para o nanotubo <i>zigzag</i> (5,0). ....	68
Tabela 3.2 - Distâncias de ligação otimizadas e não otimizadas entre os átomos para o defeito de oxigênio substitucional em nanotubos de $BC_2N$ <i>armchair</i> (3,3) e <i>zigzag</i> (5,0). ....	74
Tabela 3.3 - Energias de formação ( $E_{form}$ ) para o defeito de oxigênio substitucional em nanotubos de $BC_2N$ <i>armchair</i> (3,3) e <i>zigzag</i> (5,0). ....	76
Tabela 3.4 - Distâncias otimizadas ( $d_{NT-O}$ ) entre o átomo de oxigênio e a superfície dos nanotubos de $BC_2N$ <i>armchair</i> (3,3) e <i>zigzag</i> (5,0) para o defeito de oxigênio intersticial. ....	95
Tabela 3.5 - Energias de formação ( $E_{form}$ ) para o defeito de oxigênio intersticial em nanotubos de $BC_2N$ <i>armchair</i> (3,3) e <i>zigzag</i> (5,0). ....	97
Tabela 3.6 - Energias de formação ( $E_{form}$ ) para a adsorção de um átomo de oxigênio sobre um átomo da rede dos nanotubos de $BC_2N$ <i>armchair</i> (3,3) e <i>zigzag</i> (5,0). ....	106
Tabela 3.7 - Energias de ligação ( $E_{lig}$ ) para a adsorção de uma molécula de $O_2$ na superfície interna e externa de um nanotubo de $BC_2N$ <i>armchair</i> (3,3). ....	111
Tabela 3.8 - Energias de ligação ( $E_{lig}$ ) incluindo as dispersões de longo alcance (interações de Van der Waals - VdW) para a adsorção de uma molécula de $O_2$ na superfície interna e externa de um nanotubo de $BC_2N$ <i>armchair</i> (3,3). ....	112

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>1.1 Nanotubos de carbono</b> .....	20
<b>1.2 Nanotubos de BN e de <math>B_xC_yN_z</math></b> .....	24
<b>1.3 Interação de oxigênio atômico e molecular com nanotubos</b> .....	31
<b>2 METODOLOGIA</b> .....	36
<b>2.1 Fundamentos do Problema</b> .....	37
<b>2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer</b> .....	38
<b>2.3 Teoria do Funcional da Densidade</b> .....	40
2.3.1 Fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade .....	41
<b>2.4 Formalismo de Kohn-Sham</b> .....	44
<b>2.5 Funcional energia de troca e correlação</b> .....	50
2.5.1 Aproximação da densidade local (LDA) .....	50
2.5.2 Aproximação do gradiente generalizado (GGA) .....	52
<b>2.6 Método do Pseudopotencial</b> .....	55
2.6.1 Pseudopotenciais de Norma Conservada .....	57
2.6.2 Pseudopotencial de Troullier-Martins .....	59
<b>2.7 Funções Base</b> .....	60
<b>2.8 Código Computacional SIESTA</b> .....	62
<b>3 RESULTADOS</b> .....	65
<b>3.1 Nanotubos de <math>BC_2N</math></b> .....	66
<b>3.2 Defeito de oxigênio substitucional em nanotubos de <math>BC_2N</math></b> .....	71
3.2.1 Estabilidade do defeito de oxigênio substitucional em nanotubos de $BC_2N$ .....	75
3.2.2 Propriedades eletrônicas do defeito de oxigênio substitucional em nanotubos de $BC_2N$ .....	78
<b>3.3 Defeito de oxigênio intersticial em nanotubos de <math>BC_2N</math></b> .....	92
3.3.1 Estabilidade do defeito de oxigênio intersticial em nanotubos de $BC_2N$ .....	96
3.3.2 Propriedades eletrônicas do defeito de oxigênio intersticial em nanotubos de $BC_2N$ .....	98
<b>3.4 Interação de oxigênio molecular com nanotubos de <math>BC_2N</math></b> .....	108



---

3.4.1 Estabilidade da interação de oxigênio molecular com nanotubos de BC <sub>2</sub> N .....	110
3.4.2 Propriedades eletrônicas da interação de oxigênio molecular com nanotubos de BC <sub>2</sub> N .....	112
<b>4 CONCLUSÕES .....</b>	<b>115</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>118</b>

## INTRODUÇÃO

Um novo ramo da ciência surgiu nas últimas décadas marcando a descoberta de novos materiais que poderão desencadear uma revolução na ciência e na tecnologia. Este novo ramo da ciência é denominado de Nanociência e estuda os princípios fundamentais de moléculas e estruturas com dimensões nanométricas. Estas estruturas são conhecidas como nanoestruturas e as suas aplicações tecnológicas em dispositivos menores ou da ordem de algumas dezenas de nanômetros são dadas pela Nano-tecnologia. O prefixo “nano” vem do grego e significa “anão”. Quanto ao tamanho, o prefixo “nano” significa um milésimo de micron e um micron é um bilionésimo de metro, ou seja, um nanômetro é igual a  $10^{-9}$  m.

O marco inicial da nanotecnologia é associado à palestra proferida no encontro anual da Sociedade Americana de Física, em 1959, por Richard Feynman, um dos renomados cientistas do século XX e ganhador do prêmio Nobel de Física em 1965, por suas contribuições no avanço da teoria quântica. Em sua palestra (FEYNMAN, 1992) intitulada “Há mais espaços lá embaixo<sup>1</sup>” (*There’s plenty of room at the bottom*), Feynman mostrou a possibilidade de manipular e controlar materiais em nível atômico e que nenhum princípio da física seria violado na nanomanipulação de um material. A maior dificuldade apresentada por Feynman era que a escala nanométrica não podia ainda ser visualizada, mas que isso, era apenas uma questão de tempo. Alguns anos depois da palestra de Feynman, o termo nanotecnologia foi atribuído ao campo da engenharia em escala submicrométrica

---

<sup>1</sup>A palestra traduzida para a língua portuguesa pode ser encontrada em <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano19.htm>.

pelo pesquisador Norio Taniguchi, da Universidade de Tóquio.

As previsões de Feynman começaram a tornar-se realidade na década de 80 com o desenvolvimento do Microscópio de Varredura por Tunelamento (STM - *Scanning Tunneling Microscope*) pelos pesquisadores dos laboratórios da IBM, Gerd Binnig e Heinrich Röhrer, os quais foram laureados com o prêmio Nobel de Física em 1986 por seus trabalhos<sup>2</sup>. Em 1981, K. Eric Drexler, pesquisador do Instituto de Tecnologia de Massachusetts, publicou o primeiro artigo científico sobre nanotecnologia.

Em 1985, os químicos Harold Kroto, James Heath, Sean O'Brien, Robert Curl e Richard Smalley demonstraram a existência de uma nova família de formas elementares do carbono, os fulerenos (KROTO et al., 1985). Os fulerenos são constituídos de uma rede de átomos de carbono formada por pentágonos e hexágonos cuja hibridização é  $sp^2$  e com diâmetros de poucos nanômetros. O representante mais conhecido da família dos fulerenos é o  $C_{60}$ , que é altamente estável. Em 1996, Smalley, Kroto e Curl ganharam o prêmio Nobel de Química por essa descoberta. No mesmo ano da descoberta dos fulerenos (1986), o pesquisador K. Eric Drexler publicou o livro intitulado "*The engines of creation*", introduzindo os conceitos básicos da nanotecnologia e o Microscópio de Força Atômica (AFM - *Atomic Force Microscope*) foi obtido por Gerd Binnig, Heinrich Röhrer e Calvin Quate.

A descoberta dos fulerenos incentivou a busca de novas estruturas fechadas de carbono. Após alguns anos de busca, foram obtidos os nanotubos de carbono (NTC) por Sumio Iijima em 1991 pelo processo de descarga por arco. Embora a literatura considere Sumio Iijima como pioneiro na obtenção dos nanotubos de carbono, o pesquisador Baker, já apresentara a obtenção de fibras e filamentos de carbono pelo processo catalítico em 1989 (BAKER, 1989). Os nanotubos de carbono são nanoestruturas cilíndricas com diâmetros da ordem de poucos nanômetros e comprimentos da ordem de micrômetros, apresentando comportamento de sistemas quase unidimensionais (1D).

Depois da obtenção dos nanotubos de carbono, um novo material começou a ganhar destaque na nanotecnologia. Este novo material é o grafeno. O grafeno consiste de uma única folha de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  arranjados em uma rede hexagonal plana. Esta rede bidimensional é a folha mais fina que pode ser feita. O

---

<sup>2</sup>O artigo referente ao prêmio Nobel de Física pode ser obtido em [nobel-prize.org/nobel/prizes/physics/laureates/1986/binnig-lecture.pdf](http://nobel-prize.org/nobel/prizes/physics/laureates/1986/binnig-lecture.pdf).

grafeno isolado foi obtido experimentalmente em 2004 pelos pesquisadores russos Konstantin Novoselov e Andre Geim (NOVOSELOV et al., 2004) usando fita adesiva sobre uma amostra de grafite. O grafeno apresenta uma alta condutividade térmica e elétrica, uma alta elasticidade e extrema dureza. Por suas características, o grafeno é um dos materiais mais resistentes do mundo, sendo considerado o substituto do silício em aplicações na nanoeletrônica. Pelas descobertas sobre o grafeno aplicáveis a física quântica, Konstantin Novoselov e Andre Geim foram laureados com o Prêmio Nobel de Física em 2010.

Como os nanotubos de carbono apresentaram propriedades extremamente interessantes e foram sintetizados com sucesso, surgiram novas perspectivas de obter nanotubos formados por elementos químicos além do carbono. Entre os nanotubos previstos teoricamente e sintetizados experimentalmente, podemos citar os nanotubos de nitreto de boro (BN) e os nanotubos compostos por boro, carbono e nitrogênio, conhecidos na literatura como nanotubos do tipo  $B_xC_yN_z$ , onde  $x$ ,  $y$  e  $z$  são referentes a estequiometria. Entre os nanotubos do tipo  $B_xC_yN_z$  destaca-se os nanotubos de  $BC_2N$ .

Em nosso trabalho, estudamos as propriedades eletrônicas e estruturais dos nanotubos de  $BC_2N$  e a sua interação com oxigênio atômico e molecular. A interação com oxigênio atômico foi investigada através de defeitos de oxigênio substitucional e oxigênio intersticial em nanotubos de  $BC_2N$ . A interação de oxigênio molecular foi investigada através da adsorção de uma molécula de  $O_2$  na superfície interna e externa de um nanotubo de  $BC_2N$ .

Quanto à organização dessa Dissertação, inicialmente descrevemos as principais propriedades dos nanotubos de carbono, dos nanotubos de BN e de  $B_xC_yN_z$  e a interação de oxigênio atômico e molecular com nanotubos. No capítulo seguinte (Capítulo 2) apresentamos a metodologia com as aproximações utilizadas para a realização dos cálculos. No Capítulo 3 apresentamos os resultados teóricos para a interação de oxigênio atômico e molecular com nanotubos de  $BC_2N$ . No quarto e último capítulo apresentamos as principais conclusões deste trabalho.

## 1.1 Nanotubos de carbono

A obtenção dos nanotubos de carbono em 1991, por Sumio Iijima (IJIMA, 1991), revolucionou a nanotecnologia. Os nanotubos de carbono são nanoestruturas cilíndricas com diâmetros da ordem de poucos nanômetros e comprimentos da ordem de micrômetros, apresentando um comportamento de sistemas unidimensionais ou quase unidimensionais. Originalmente, os nanotubos de carbono observados por Sumio Iijima eram compostos por múltiplas camadas (MWCNTs - *multi-walled carbon nanotubes*) conforme mostra a figura 1.1<sup>3</sup>. Os nanotubos de múltiplas camadas são constituídos de vários cilindros concêntricos de grafite e espaçados de 3,40 a 3,60 Å um do outro. Essa distância interplana é próxima da distância entre os planos de grafeno, no grafite, que é de aproximadamente 3,30 Å (AQEL et al., 2010).

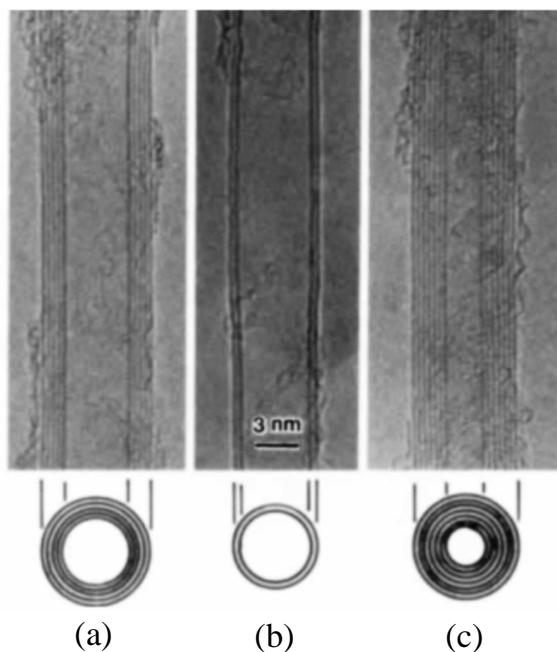


Figura 1.1: Imagem obtida por Sumio Iijima contendo os nanotubos de carbono de múltiplas camadas: (a) cinco camadas, (b) duas camadas e em (c) sete camadas.

Dois anos mais tarde, foram obtidos os nanotubos de carbono de uma única camada (SWCNTs - *single-walled carbon nanotubes*) por Sumio Iijima e Toshinari Ichihashi (IJIMA; ICHIHASHI, 1993) e por Donald Bethune e colaboradores (BETHUNE et al.,

<sup>3</sup>Imagem extraída da referência (IJIMA, 1991).

1993), de forma independente. Os nanotubos de uma única camada representaram uma grande revolução em relação aos similares de múltiplas camadas em vários aspectos, sugerindo aplicações tecnológicas, pois são sintetizados mais puros, mais uniformes e com diâmetros menores, em torno de 6,00 a 16,00 Å.

Os nanotubos de carbono apresentaram propriedades extremamente interessantes. Do ponto de vista de propriedades mecânicas, os nanotubos de carbono estão entre os materiais mais fortes, flexíveis e resistentes conhecidos na natureza. Além disso, podem ser semicondutores ou metálicos, dependendo da escolha de sua quiralidade.

A estrutura de um nanotubo de carbono de uma única camada pode ser representada considerando uma folha de grafite (grafeno) que é enrolada formando cilindros perfeitos. Dependendo da direção na qual a folha de grafite é enrolada e do tamanho da folha, podemos formar diferentes estruturas. A direção na qual a folha de grafite é enrolada determina a quiralidade do nanotubo e o tamanho da folha determina o diâmetro do nanotubo. Essas duas características determinam a estrutura atômica dos nanotubos e podem ser especificadas em função dos vetores quiral ( $\vec{C}_h$ ) e de translação ( $\vec{T}$ ) de uma folha bidimensional de grafite, conforme mostra a figura 1.2.

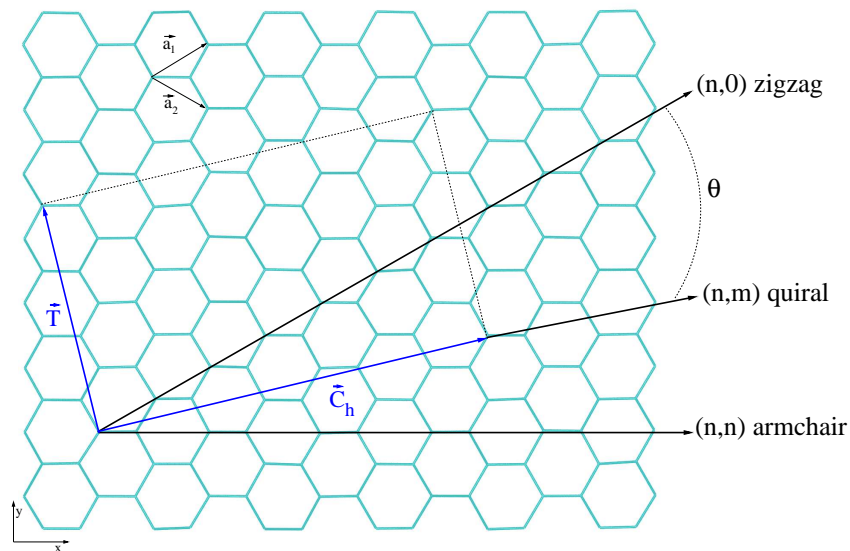


Figura 1.2: Representação do vetor quiral ( $\vec{C}_h$ ) e do vetor de translação ( $\vec{T}$ ) em uma folha bidimensional de grafite.

O vetor quiral  $\vec{C}_h$  é definido como:

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

onde  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são os vetores unitários da rede hexagonal do grafeno e  $n$  e  $m$  são números inteiros. O vetor quiral  $\vec{C}_h$  conecta dois sítios cristalográficos equivalentes da rede hexagonal do grafeno. A direção do eixo do nanotubo de carbono é perpendicular a este vetor quiral. O comprimento do vetor quiral  $\vec{C}_h$  é a circunferência do nanotubo de carbono dado por:

$$c = |\vec{C}_h| = a\sqrt{n^2 + nm + m^2}, \quad (1.2)$$

onde o valor de  $a$  é o módulo do vetor na célula unitária do grafeno. Este comprimento  $a$  está relacionado com o comprimento da ligação carbono-carbono  $a_{C-C}$  no plano, ou seja:

$$a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a_{C-C}\sqrt{3}. \quad (1.3)$$

Para o grafite, o comprimento da ligação carbono-carbono é  $a_{C-C} = 1,42 \text{ \AA}$ . Este valor é frequentemente usado para o nanotubo de carbono mas, devido a curvatura, um valor maior deve ser usado, como  $a_{C-C} = 1,44 \text{ \AA}$ .

Usando o comprimento da circunferência ( $c$ ) do nanotubo de carbono, o diâmetro é dado pela relação:

$$d = \frac{c}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (1.4)$$

O ângulo  $\theta$  na figura 1.2 é o ângulo quiral que é o ângulo formado entre o vetor quiral ( $\vec{C}_h$ ) e o eixo *zigzag* ( $\theta = 30^\circ$ ) do nanotubo. O ângulo quiral é definido como:

$$\theta = \arctang\left(\frac{-\sqrt{3}m}{2n + m}\right), \quad 0 \leq \theta \leq 30^\circ. \quad (1.5)$$

Os nanotubos de carbono podem ser descritos usando o par de inteiros  $(n, m)$  que gera uma específica quiralidade para o nanotubo. Podemos classificar os nanotubos de carbono em três configurações ou quiralidades diferentes: *zigzag*, *armchair* e *quiral*. Os nanotubos *zigzag* são formados quando  $n \neq 0$  e  $m = 0$ , ou seja, quando temos  $(n, 0)$  e  $\theta = 30^\circ$ . Os nanotubos *armchair* são formados quando temos  $n = m \neq 0$ , ou seja, quando temos  $(n, n)$  e  $\theta = 0^\circ$ . Os nanotubos *quirais* são formados nas demais combinações de  $n$  e  $m$ , ou seja, quando temos  $n \neq m$  e  $m \neq 0$  e  $0^\circ < \theta < 30^\circ$ . A figura 1.3 mostra as diferentes configurações para os nanotubos de carbono de uma única camada.

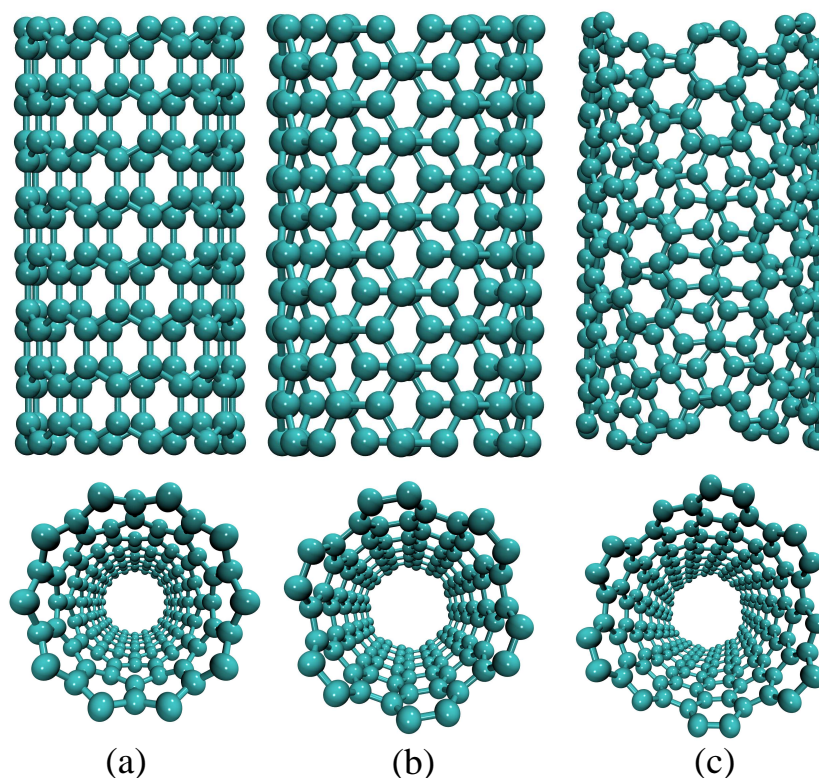


Figura 1.3: As diferentes configurações para os nanotubos de carbono de uma única camada: (a) *zigzag* (10,0), (b) *armchair* (6,6) e (c) *quiral* (9,6).

As diferentes configurações dos nanotubos de carbono levam a diferentes propriedades ópticas, mecânicas e eletrônicas. Nanotubos de carbono *armchair* são metálicos e os *zigzag* com  $|n - m| = 3k$  ( $k$  é um número inteiro) são metálicos e aqueles nos quais  $|n - m| = 3k \pm 1$  são semicondutores, como os demais nanotubos *zigzag* e os *quirais*.

Existem muitas técnicas para sintetizar os nanotubos de carbono e as mais utilizadas são: descarga por arco, ablação por laser e deposição química a vapor.

A técnica de descarga por arco é baseada em descargas elétricas produzidas entre dois eletrodos cilíndricos de grafite colocados na posição horizontal ou vertical em uma câmara resfriada a água, geralmente contendo um gás inerte, como hélio ou argônio, a baixa pressão (menor que a pressão atmosférica). Os dois eletrodos de grafite são mantidos a uma distância suficientemente pequena um do outro permitindo a passagem de corrente, aquecendo os eletrodos e vaporizando o grafite. O grafite é condensado na forma de uma fuligem que contém os nanotubos. Os nanotubos de carbono foram observados em 1991 na fuligem de carbono dos eletrodos de grafite durante um processo de descarga por arco, usando uma corrente de 100 A, que se destinava a produzir fulerenos. A técnica de



descarga por arco produz grandes quantidades de impurezas nos nanotubos de carbono, necessitando de um processo de purificação para separar os nanotubos da fuligem.

Na técnica de ablação por laser, um pedaço de grafite é vaporizado pela irradiação de um laser numa atmosfera de gás inerte. Isso resulta em uma fuligem contendo nanotubos de carbono que são resfriados nas paredes de um tubo de quartzo. A ablação por laser foi a primeira técnica usada para gerar fulerenos em aglomerados (*clusters*). As técnicas de descarga por arco e de ablação por laser são muito similares, mas os nanotubos produzidos na técnica de ablação por laser apresentam menos impurezas.

A técnica de deposição química a vapor envolve a reação de decomposição térmica de vapor ou gás que contém átomos de carbono, geralmente um hidrocarboneto, na presença de um catalisador metálico (usualmente, uma nanopartícula de cobalto, níquel, ferro ou a combinação destes). O processo ocorre a altas temperaturas (em torno de 600°C), onde os átomos de carbono provenientes do gás aderem nas paredes das nanopartículas do metal catalisador dissolvido. Os nanotubos são crescidos a partir destas partículas. Esta técnica produz nanotubos com menos impurezas do que os produzidos com as técnicas de ablação por laser e descarga por arco. Embora estas técnicas permitam a produção de grandes quantidades de nanotubos de carbono, seu custo ainda é elevado para aplicações em grande escala.

Para caracterizar os nanotubos, utiliza-se principalmente as técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM - *Transmission Electron Microscopy*), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM - *Scanning Electron Microscopy*), Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM - *Scanning Tunneling Microscopy*), Microscopia de Força Atômica (AFM - *Atomic Force Microscopy*), Espectroscopia Raman (*Raman Spectroscopy*) e Difração de Raio-X (XRD - *X-ray Diffraction*).

## 1.2 Nanotubos de BN e de $B_xC_yN_z$

A obtenção dos nanotubos de carbono em 1991 foi seguida de perspectivas de obter estruturas similares e com propriedades superiores a estes nanotubos. Como a estrutura de um nanotubo de carbono pode ser descrita a partir do grafeno (estrutura hexagonal) que é enrolado formando um nanotubo, levantou-se a hipótese de que outros

materiais de estrutura hexagonal similar ao carbono também pudessem formar nanotubos. O material que apresentou maior similaridade com o carbono foi o nitreto de boro (BN) que pode ser encontrado na forma cristalina, formando uma rede hexagonal ou cúbica. Em virtude disso, combinações estequiométricas de boro, carbono e nitrogênio começaram a ser previstas para obter híbridos grafiticos do grafite e do BN e possivelmente formar nanotubos compostos.

Como o nitreto de boro (BN) é um composto com ionicidade e possui um grande *gap* de energia (aproximadamente 5,80 eV na fase hexagonal), os nanotubos constituídos desse material foram previstos para obter propriedades eletrônicas mais uniformes dos que os nanotubos de carbono. Uma outra possibilidade para obter híbridos grafiticos do grafite e do BN e formar nanotubos surgiu quando estruturas de grafite e de nanotubos de carbono foram dopadas com boro e nitrogênio em grandes quantidades, levando a formação de compostos ternários  $B_xC_yN_z$  com diferentes estequiometrias (STEPHAN et al., 1994). Entre estas estequiometrias, destaca-se a estequiometria no qual  $x=1$ ,  $y=2$  e  $z=1$ , ou seja,  $BC_2N$ . A estequiometria  $BC_2N$  é prevista ser uma das mais estáveis para os compostos ternários  $B_xC_yN_z$ .

Os nanotubos de nitreto de boro (BNNTs) foram previstos teoricamente em 1994 por Angel Rubio (RUBIO; CORKILL; COHEN, 1994) e Xavier Blase (BLASE et al., 1994) e sintetizados em 1995 por Nasreen Chopra e colaboradores (CHOPRA et al., 1995). Os nanotubos de BN sintetizados por Chopra eram nanotubos de múltiplas camadas com diâmetro de 10,00 a 30,00 Å. Os nanotubos de BN de uma única camada foram sintetizados usando a técnica de descarga por arco elétrico em 1996 por Loiseau e colaboradores (LOISEAU et al., 1996).

Os nanotubos de nitreto de boro são estruturalmente similares aos nanotubos de carbono e exibem algumas propriedades extraordinárias como estes nanotubos. Os nanotubos de nitreto de boro possuem propriedades físicas e químicas únicas e novas possibilidades foram abertas para aplicações tecnológicas em dimensão nanoescala que não seriam possíveis com os nanotubos de carbono. Como as ligações B-N que formam o nanotubo são ligações fortes e estáveis, estes nanotubos são quimicamente inertes e apresentam forte resistência à oxidação. O caráter iônico das ligações B-N fornece propriedades ópticas incomparáveis as dos nanotubos de carbono. Os nanotubos de nitreto de boro são isolantes possuindo um *gap* em torno de 5,50 eV, que é previsto ser muito estável, praticamente

independente do diâmetro e da quiralidade do nanotubo (SILVA et al, 2006). Em contraste, os nanotubos de carbono podem ser semicondutores ou metálicos exibindo forte dependência das propriedades eletrônicas com o diâmetro e a quiralidade.

A estrutura de um nanotubo de nitreto de boro de uma única camada pode ser vista considerando uma folha bidimensional de nitreto de boro hexagonal que se enrola ao longo de um eixo escolhido para formar o nanotubo, conforme mostra a figura 1.4. A célula unitária contém dois átomos (um de boro e um de nitrogênio) e os vetores da rede ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ ) são escolhidos para formar um ângulo de  $60^\circ$  e os vetores da rede recíproca ( $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ ) formam um ângulo de  $120^\circ$ . Como no caso dos nanotubos de carbono, os nanotubos de nitreto de boro são classificados pelo par de inteiros  $(n, m)$  que gera uma específica quiralidade para o nanotubo e define unicamente o vetor quiral na expressão (1.1), classificando-os como *zigzag*, *armchair* e *quiral*.

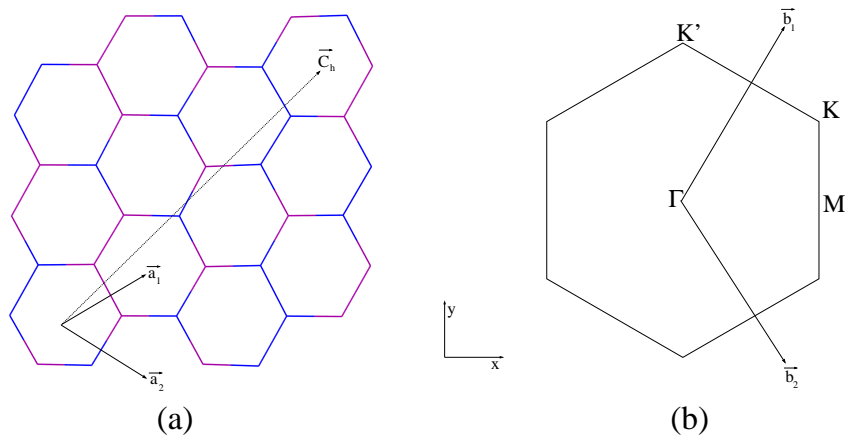


Figura 1.4: (a) Folha isolada de nitreto de boro hexagonal mostrando os vetores da rede ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ ) e o vetor quiral  $\vec{C}_h$ . (b) A zona de Brillouin no espaço recíproco e os vetores da rede ( $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ ) para uma folha isolada.

As similaridades estruturais entre os nanotubos de carbono e os de nitreto de boro, juntamente com o sucesso da síntese dos nanotubos de carbono, começou a ser uma forte motivação para estudar e sintetizar nanotubos compostos por vários átomos de boro, de carbono e de nitrogênio, denominados nanotubos do tipo  $B_xC_yN_z$ .

Compostos envolvendo a similaridade estrutural entre o grafite e o nitreto de boro na fase hexagonal e possuindo vários átomos de boro, de carbono e de nitrogênio já tinham sido previstos (LIU; WENTZCOVITCH; COHEN, 1989) e sintetizados alguns anos antes da obtenção dos nanotubos de carbono. Um argumento usado para obter esse tipo de

composto híbrido era que as suas propriedades eletrônicas seriam intermediárias entre o grafite (semimetal) e o BN hexagonal (isolante).

A primeira tentativa de sintetizar uma estrutura intermediária ao grafite e ao BN hexagonal foi obtida por Badzian em 1972 (BADZIAN et al., 1972), utilizando a técnica de deposição química a vapor (CVD) tendo como materiais primários  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$ . Foram sintetizados vários compostos, os quais foram caracterizados como soluções sólidas substitucionais do sistema BN-grafite. Embora a composição desses materiais não foi conhecida qualitativamente, foi assumida terem a forma  $(\text{BN})_x\text{C}_{1-x}$ .

Desde a primeira tentativa de sintetizar uma estrutura intermediária ao grafite e ao BN hexagonal, vários materiais similares foram sintetizados utilizando a técnica de deposição química a vapor e tendo  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  e  $\text{NH}_3$  como materiais primários. Em todos estes casos, o material obtido era uma estrutura em camadas tipo a do grafite composta por boro, carbono e nitrogênio de estequiometria aproximada  $\text{B}_{0.35}\text{C}_{0.30}\text{N}_{0.30}$  e possuindo características semicondutoras (KANER et al., 1987).

Um material de estequiometria  $\text{BC}_2\text{N}$  foi sintetizado usando a técnica de deposição química a vapor e tendo  $\text{BCl}_3$  e  $\text{CH}_3\text{CN}$  como materiais primários. Este material é constituído de folhas irregulares hexagonais empilhadas com uma constante de rede intracamada de 2,44 Å e uma distância entre as camadas de 3,40 Å. Para esse material de estequiometria  $\text{BC}_2\text{N}$  foram estudados três tipos de arranjos atômicos possíveis que diferem entre si conforme os átomos de boro, carbono e nitrogênio são ligados. Estas estruturas são chamadas de tipo I, tipo II e tipo III conforme mostra a figura 1.5 (LIU; WENTZCOVITCH; COHEN, 1989).

Na estrutura do tipo I [Figura 1.5 (a)], cada átomo de carbono está ligado a um outro átomo de carbono, a um átomo de boro e a um átomo de nitrogênio, enquanto que cada átomo de boro (nitrogênio) está ligado a dois átomos de carbono e a um átomo de nitrogênio (boro).

Na estrutura do tipo II [Figura 1.5 (b)], cada átomo de carbono está ligado a outros dois átomos de carbono e a um átomo de boro ou a um átomo de nitrogênio, enquanto que cada átomo de boro (nitrogênio) está ligado a dois átomos de nitrogênio (boro) e a um átomo de carbono.

Na estrutura do tipo III [Figura 1.5 (c)], cada átomo de carbono está ligado a outro átomo de carbono e a dois átomos de boro ou a dois átomos de nitrogênio, enquanto que

cada átomo de boro (nitrogênio) está ligado a dois átomos de carbono e a um átomo de nitrogênio (boro).

Analisando as três estruturas para a camada de  $BC_2N$  foi concluído que a estrutura do tipo II é a estrutura mais favorável do ponto de vista das ligações químicas. A estrutura do tipo II otimiza o número de ligações C-C e B-N que são as ligações mais fortes. O cálculo da estrutura eletrônica de bandas mostrou que a estrutura do tipo I possui características metálicas e as estruturas do tipo II e tipo III possuem características semicondutoras com *gaps* de energia de 1,60 eV e 0,50 eV, respectivamente.

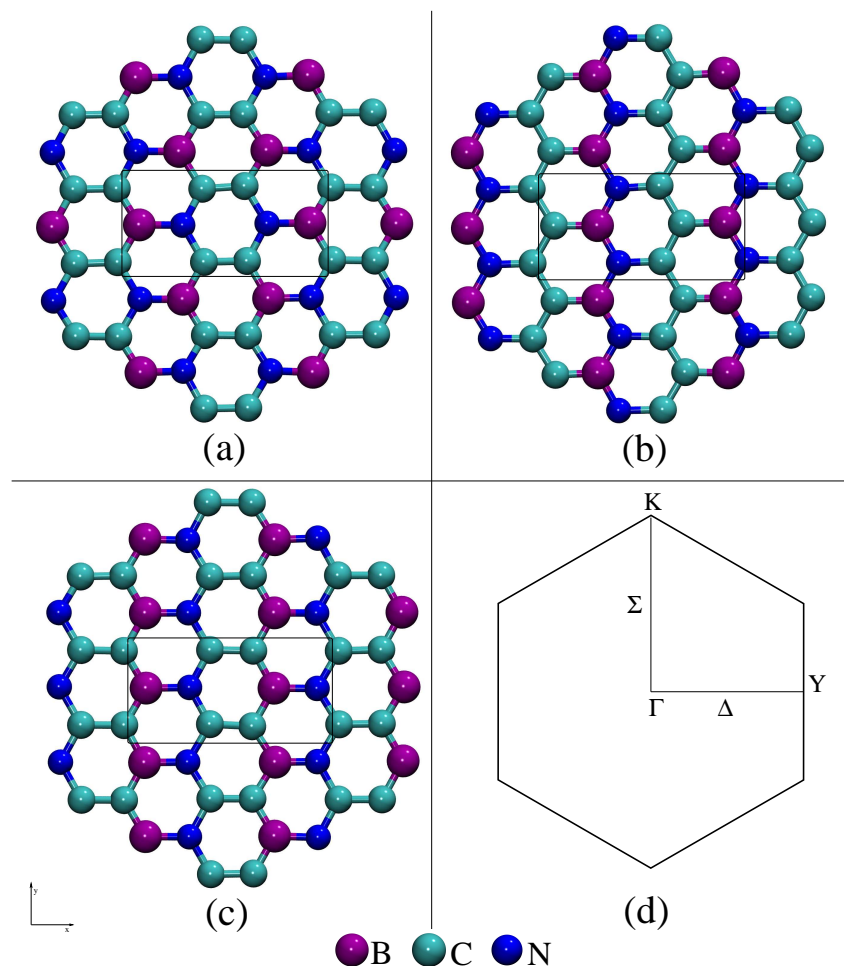


Figura 1.5: As três diferentes estruturas para a camada de  $BC_2N$ : (a) tipo I, (b) tipo II e (c) tipo III. Em cada caso, a célula unitária contém oito átomos. (d) A zona de Brillouin no espaço recíproco correspondente a camada de  $BC_2N$ .

Os nanotubos de  $B_xC_yN_z$  foram previstos teoricamente em 1994 por Miyamoto e colaboradores (MIYAMOTO et al., 1994) que propuseram nanotubos originados de uma folha hexagonal de  $BC_2N$  cujas configurações correspondiam as geometrias do tipo I e do

tipo II apresentadas para a camada de  $BC_2N$  em 1989 por Amy Liu. Foram obtidos dois nanotubos *armchair* (2,2) denominados nanotubos do tipo I e do tipo II. Para o nanotubo do tipo I, a estrutura de bandas possuía características metálicas e para o nanotubo do tipo II, a estrutura de bandas possuía características semicondutoras. Por analogia com a estrutura eletrônica de bandas dos nanotubos de grafite (HAMADA; SAWADA; OSHIYAMA, 1992), acreditava-se que os nanotubos do tipo I podiam ser semicondutores ou metálicos, dependendo do diâmetro e da quiralidade. Os nanotubos do tipo II eram esperados serem semicondutores, independente da configuração, similares aos nanotubos de BN. Os cálculos de energias totais mostraram que os nanotubos do tipo II são mais estáveis que os nanotubos do tipo I e a origem dessa estabilidade é associada com o número maximizado de ligações C-C e B-N presentes na estrutura, as quais são ligações químicas fortes entre os átomos de boro, carbono e nitrogênio.

Os nanotubos de  $B_xC_yN_z$  de múltiplas camadas foram sintetizados em 1994 por Stephan e colaboradores (STEPHAN et al., 1994) através da técnica de descarga por arco elétrico. Nessa técnica, uma descarga elétrica foi gerada entre dois eletrodos (cátodo e ânodo), onde o cátodo era composto de grafite puro e o ânodo era composto por grafite amorfo preenchido por boro, em uma atmosfera de nitrogênio. O interior do depósito formado sobre a superfície do cátodo foi disperso em etanol e observado em microscopia eletrônica de transmissão. As amostras resultantes continham folhas finas gráficas, nanotubos e filamentos com concentrações de carbono, boro e nitrogênio.

Desde a obtenção dos nanotubos de  $B_xC_yN_z$  em 1994, vários pesquisadores começaram a sintetizá-los. Usando a técnica de descarga por arco, Weng-Sieh e colaboradores (WENG-SIEH et al., 1995) sintetizaram nanotubos de  $B_xC_yN_z$  em 1995 com composições químicas de boro, carbono e nitrogênio próximas das estequiometrias  $BC_2N$  e  $BC_3$ .

Usando a técnica de pirólise, Terrones e colaboradores (TERRONES et al., 1996) cresceram nanotubos e nanofibras de  $B_xC_yN_z$  com várias morfologias. Esta técnica consiste na degradação das moléculas dos compostos  $CH_3CN$  e  $BCl_3$  colocadas em um forno sobre um pó de Cobalto (Co) a temperaturas que variam de 900 a 1000°C. O crescimento dos nanotubos e das nanofibras de  $B_xC_yN_z$  consistiu de pequenas aglomerações de átomos de carbono em torno da partícula metálica (Co) com subsequente rearranjo dos átomos de boro, carbono e nitrogênio em redes com hibridização  $sp^2$ .

Considerando que os nanotubos de  $B_xC_yN_z$  sintetizados através das técnicas de descarga por arco elétrico e pirólise não eram nanotubos puros e obtidos de forma controlável, Yu e colaboradores (YU et al., 2000) usando a técnica de deposição química a vapor auxiliada por filamento quente (HFCVD - *Hot-Filament Chemical Vapor Deposition*) sintetizaram nanoestruturas altamente orientadas de  $B_xC_yN_z$  consistindo de nanotubos e nanofibras. As nanoestruturas foram crescidas diretamente sobre um substrato de níquel policristalino polido que atuava como catalisador com  $B_2H_6$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$  e  $H_2$  como fonte de gases. Uma fonte de alimentação DC foi usada para gerar um plasma de descarga entre o filamento e o substrato onde a temperatura do filamento era em torno de  $1700^\circ C$  e a temperatura do substrato variava entre  $600^\circ C$  e  $650^\circ C$ . As composições de boro nas nanoestruturas  $B_xC_yN_z$  foram controladas pela escolha da concentração de  $B_2H_6$  na mistura de gases. Os nanotubos e nanofibras obtidos com esta técnica eram altamente alinhados, perpendiculares ao substrato e uniformes em altura. O espectro de fotoluminescência mostrou que as nanoestruturas  $B_xC_yN_z$ , identificadas como  $B_{0.34}C_{0.42}N_{0.24}$ , são semicondutoras com um *gap* de energia em torno de 1,00 eV.

Recentemente, nanotubos de  $B_xC_yN_z$  de uma única camada tem sido sintetizados utilizando a técnica de vaporização a laser (ENOUZ et al., 2007). O processo de síntese consiste na vaporização a 3750 K de um alvo feito de carbono e boro misturados através de um laser contínuo de  $CO_2$ , na presença de Co/Ni como catalisadores numa atmosfera de  $N_2$ . O produto obtido são nanotubos de C-BN de uma única camada contendo nano domínios de BN incorporados na rede hexagonal do grafeno de forma sequencial ao longo do eixo do nanotubo (Figura 1.6 <sup>4</sup>).

Juntamente com a síntese dos nanotubos de  $B_xC_yN_z$ , estudos teóricos foram realizados sobre as propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas dessas estruturas. Entre estes estudos teóricos, destacamos o trabalho de Hui Pan e colaboradores (PAN; FENG; LIN, 2006) que analisaram dois tipos de nanotubos de  $BC_2N$  *zigzag* e dois tipos de nanotubos de  $BC_2N$  *armchair* com diferentes diâmetros. As energias totais obtidas das quatro configurações para os nanotubos apresentaram-se maiores para os nanotubos com diâmetros maiores, convergindo para o valor obtido de energia total para a folha de  $BC_2N$ . As propriedades eletrônicas obtidas para os nanotubos *zigzag*  $(n, 0)$  mostraram que estes nanotubos são semicondutores com um *gap* de energia direto, exceto para nanotubos com

---

<sup>4</sup>Imagem extraída da referência (ENOUZ et al., 2007).



diâmetros menores que apresentaram características metálicas e características de semicondutores com *gap* de energia indireto. Todos os nanotubos *armchair* ( $n,n$ ) estudados apresentaram características de semicondutores com *gap* de energia direto.

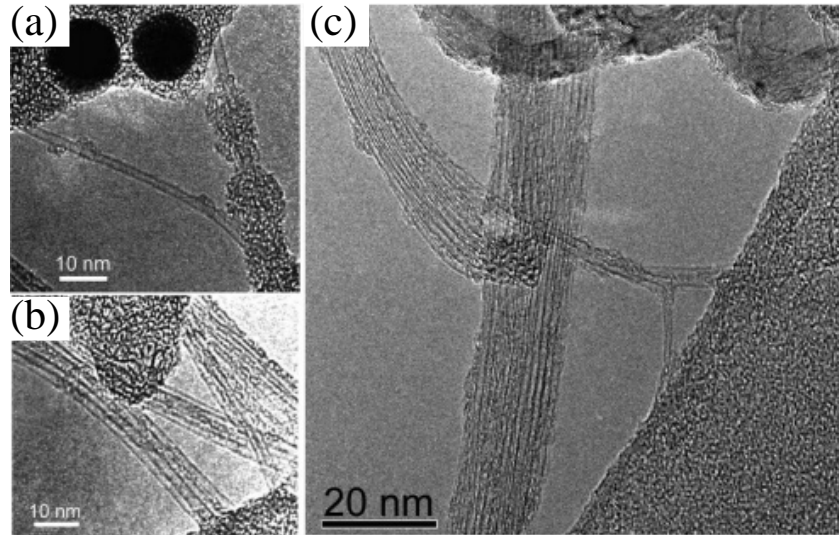


Figura 1.6: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) dos nanotubos de uma única camada C-BN em (b) e (c); e com nanopartículas de Ni+Co em (a).

Os nanotubos de  $B_xC_yN_z$  podem ser semicondutores ou metálicos dependendo do arranjo atômico e quiralidade do nanotubo. Os nanotubos de  $BC_2N$  do tipo II são sempre semicondutores, possuindo um *gap* de energia intermediário entre os nanotubos de nitreto de boro e os nanotubos de carbono. O *gap* de energia independe da quiralidade e do diâmetro do nanotubo.

Como os nanotubos de carbono e os nanotubos de nitreto de boro, a estrutura de um nanotubo de  $B_xC_yN_z$  é classificada pelo par de inteiros  $(n, m)$  que gera uma específica quiralidade para o nanotubo e define unicamente o vetor quiral na expressão (1.1). Para um nanotubo de  $B_xC_yN_z$ , o comprimento dos vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  é o dobro dos respectivos vetores para os nanotubos de carbono e para os nanotubos de nitreto de boro pois a célula unitária contém quatro átomos (um de boro, um de carbono tipo I, um de carbono tipo II e um de nitrogênio). Logo, o diâmetro de um nanotubo de  $B_xC_yN_z$  caracterizado pelo par de inteiros  $(n, m)$  é aproximadamente o dobro do diâmetro de um nanotubo de carbono caracterizado com o mesmo par de inteiros  $(n, m)$ . Estes nanotubos são classificados em *zigzag*, *armchair* e *quiral*, da mesma maneira que os nanotubos de carbono e os nanotubos de nitreto de boro.



De modo similar aos nanotubos de carbono e aos nanotubos de nitreto de boro, os nanotubos de  $B_xC_yN_z$  podem interagir com outros elementos químicos e apresentar mudanças nas suas propriedades eletrônicas devido a presença desses elementos na sua superfície. Um exemplo de como as propriedades eletrônicas podem ser modificadas por outros elementos químicos na superfície é a sensibilidade à oxidação.

### 1.3 Interação de oxigênio atômico e molecular com nanotubos

Estudar e investigar as propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos de  $BC_2N$  é interessante, pois através de suas características poderemos investigar as suas possíveis aplicações na nanotecnologia. Uma maneira de investigar essas possíveis aplicações é através de defeitos e funcionalização desses nanotubos com átomos de oxigênio e moléculas de  $O_2$ .

O oxigênio é um elemento químico pertencente a família dezesseis, possuindo um raio covalente  $r_O = 0,66 \text{ \AA}$  (CORDERO et al., 2008) e oito elétrons distribuídos em  $1s^2$ ,  $2s^2$  e  $2p^4$ . A sua principal característica é a alta eletronegatividade, fazendo com que o oxigênio interaja com muitos elementos químicos. Devido a isso, a principal utilização do oxigênio é como oxidante. Em sua forma molecular,  $O_2$ , é um gás a temperatura ambiente e pouco solúvel em água.

Como átomos de oxigênio e moléculas de  $O_2$  são possivelmente os elementos mais comuns presentes em ambientes de crescimento dos nanotubos, existe uma grande possibilidade de que nanotubos crescidos nesses ambientes sejam oxidados. Os principais processos de oxidação ocorrem através de defeitos de átomos de oxigênio e de moléculas de  $O_2$  na superfície dos nanotubos. Podemos ter defeitos de oxigênio substitucional (um átomo de oxigênio substitui um átomo da rede do nanotubo) e defeitos de oxigênio intersticial (um átomo de oxigênio é adsorvido entre as ligações de dois átomos da rede do nanotubo). Além disso, podemos ter a adsorção de moléculas de  $O_2$  nas superfícies externas ou internas dos nanotubos e essa adsorção pode fornecer alguma função específica para esses nanotubos.

Existem muitos estudos teóricos envolvendo a interação de oxigênio atômico e molecular em nanotubos e nanoestruturas. Essa interação foi estudada em nanotubos

de carbono (JHI; LOUIE; COHEN, 2000; LIU et al., 2005; TCHERNATINSKY et al., 2006), em nanotubos de nitreto de boro (BN) (SILVA et al., 2006; CHEN et al., 2007), em nanotubos de carbeto de silício (SiC) (SZABÓ; GALI, 2009; GANJI; AHAZ, 2010; LIANG; ZHANG; ZHANG, 2010), em nanotubos de óxido de zinco (ZnO) (AN; WU; ZENG, 2008), em grafite (GIANNOZZI; CAR; SCOLES, 2002) e em nanofitas de grafeno (YU; ZHENG; JIANG, 2008; MIWA; VEIGA; SRIVASTAVA, 2010). Além disso, existem muitos trabalhos experimentais sobre a sensibilidade à oxidação de nanotubos de carbono (COLLINS et al., 2000; QI et al., 2008) e de nanotubos de nitreto de boro (BN) (CHEN et al., 2004), mostrando se a presença de oxigênio no crescimento desses nanotubos influencia suas propriedades eletrônicas.

A interação de oxigênio com nanotubos de carbono têm sido amplamente estudada por diversos pesquisadores. Experimentalmente foi obtido que a presença de oxigênio no crescimento de nanotubos de carbono influencia as propriedades eletrônicas e de transporte (QI et al., 2008). Esta extrema sensibilidade possui como principal aplicação a construção de sensores químicos a partir desses nanotubos (KONG et al., 2000). Do ponto de vista teórico, existem muitos trabalhos sobre a interação de oxigênio atômico e molecular com nanotubos de carbono. Entre estes trabalhos, destacamos o trabalho de Liu e colaboradores (LIU et al., 2005).

Liu e colaboradores estudaram a adsorção de oxigênio atômico e molecular considerando três nanotubos de carbono de diâmetros pequenos (aproximadamente 4,0 Å) e de diferentes configurações: *zigzag* (5,0), *armchair* (3,3) e *quiral* (4,2). O átomo de oxigênio foi adsorvido na superfície externa desses nanotubos e a otimização das configurações mostrou uma distorção geométrica nos nanotubos causada pela ligação formada entre o oxigênio adsorvido e os carbonos vizinhos. As energias de ligação calculadas mostraram ser negativas para todas as configurações, exibindo forte dependência com a quiralidade. Para os nanotubos *zigzag* (5,0) e *armchair* (3,3) foi considerado a adsorção física e química de uma molécula de O<sub>2</sub> e as menores energias de ligação foram obtidas considerando a adsorção química de O<sub>2</sub>. Foram calculadas as barreiras de energia para a adsorção química e física de O<sub>2</sub> nos nanotubos e os valores obtidos foram pequenos, mostrando que nanotubos de diâmetros pequenos podem ser facilmente oxidados nas condições ambientais normais.

Diferentemente dos nanotubos de carbono que apresentaram extrema sensibilidade quando crescidos na presença de oxigênio, os nanotubos de nitreto de boro são quimicamente mais estáveis ao oxigênio. A alta resistência à oxidação dos nanotubos de nitreto de boro, combinada com a uniformidade nas suas propriedades eletrônicas, possuem como principal aplicação a construção de nanocabos isolantes.

Algumas pesquisas experimentais mostraram que defeitos estruturais em nanotubos de nitreto de boro podem ser críticos para a resistência à oxidação destes nanotubos (CHEN et al., 2004). Nesse sentido, Yong Chen e colaboradores estudaram a adsorção de oxigênio molecular sobre nanotubos de nitreto de boro *zigzag* (10,0) com defeitos e na forma pristina (sem defeitos) (CHEN et al., 2007). Para a adsorção de  $O_2$  em nanotubos de BN na forma pristina, a menor energia de adsorção foi obtida para a molécula de  $O_2$  adsorvida no centro do hexágono do nanotubo e para a adsorção da molécula de  $O_2$  em nanotubos de BN com defeitos, a menor energia de adsorção foi obtida para a molécula de  $O_2$  adsorvida sobre a vacância de nitrogênio ( $V_N$ ). Para verificar se a adsorção de  $O_2$  em nanotubos de BN é mais fácil de ser realizada em nanotubos com defeitos ou em nanotubos na forma pristina, foram calculadas as barreiras de energias considerando o processo de dissociação de uma molécula de  $O_2$  sobre o centro do hexágono e sobre o defeito de  $V_N$ . Essas barreiras de energias mostraram favoráveis para a adsorção de  $O_2$  sobre o defeito de  $V_N$ , mostrando que esse processo é altamente exotérmico e facilmente realizado. Assim, temos que a presença de defeitos de  $V_N$  reduz a resistência à oxidação dos nanotubos de nitreto de boro (BN).

Como podemos observar, os nanotubos de carbono são altamente oxidados na presença de oxigênio, enquanto que os nanotubos de nitreto de boro são altamente resistentes para à oxidação. Acredita-se que a alta resistência à oxidação dos nanotubos de nitreto de boro é devido a uniformidade de suas propriedades eletrônicas e a alta estabilidade das ligações B-N que formam a sua estrutura.

Para os nanotubos de  $B_xC_yN_z$  não existem experimentos e estudos teóricos na literatura sobre a interação de oxigênio atômico e molecular com esses nanotubos. Como a estequiometria  $BC_2N$  é considerada a mais estável entre as estequiometrias  $B_xC_yN_z$ , faremos um estudo teórico da interação de oxigênio atômico e molecular com nanotubos de  $BC_2N$  do tipo II, similar aos estudos teóricos que foram realizados nos nanotubos de carbono e nos nanotubos de nitreto de boro. Como os nanotubos de  $BC_2N$  do tipo II são

---

semicondutores, independentes do diâmetro e da quiralidade dos nanotubos, acreditamos que a interação de oxigênio atômico e molecular com esses nanotubos fornecerá resultados similares com os obtidos para os nanotubos de nitreto de boro (BN).

No próximo capítulo, apresentaremos a metodologia com as aproximações que foram utilizadas para a realização do nosso estudo teórico.

## METODOLOGIA

A teoria em que se baseia o estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dos sólidos é a mecânica quântica. Para descrevermos essas propriedades, é necessário resolver a equação de Schrödinger para sistemas eletrônicos com mais de um elétron sob a ação de um potencial periódico. Entretanto, quando tratamos de sistemas eletrônicos com mais de um elétron, uma solução analítica exata da equação de Schrödinger, além de ser extremamente complicada, não é possível a sua obtenção, devido principalmente ao acoplamento elétron-elétron via interação Coulombiana. Para resolver esse problema, é fundamental a utilização de algumas aproximações ou simplificações. Uma solução é usar a densidade eletrônica como objeto fundamental da mecânica quântica, método proposto por Hohenberg e Kohn em 1964 (HOHENBERG; KOHN, 1964) e conhecido como Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A idéia inicial para o desenvolvimento da DFT surgiu na década de 20, com os trabalhos de Thomas em 1926 (THOMAS, 1926) e de Fermi em 1928 (FERMI, 1928) originando a formulação conhecida como aproximação de Thomas-Fermi (TF).

No decorrer deste capítulo, discutiremos a teoria geral sobre o problema de descrever as propriedades de um sistema quântico de muitos corpos e as aproximações necessárias para a realização dos nossos cálculos.

## 2.1 Fundamentos do Problema

Um sistema multieletrônico é fundamentalmente um sistema quântico de muitos corpos. Como se trata de um problema quântico, devemos resolver a equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos e obter a função de onda. A equação de Schrödinger independente do tempo e não relativística para um sistema de muitas partículas composta por  $N$  elétrons e  $M$  núcleos pode ser escrita como:

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

onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano total não relativístico,  $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$  é a função de onda do sistema e  $\vec{r}$  e  $\vec{R}$  são as posições dos elétrons e dos núcleos que compõem o sistema. Os termos do Hamiltoniano são dados por:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N}, \quad (2.2)$$

onde

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (2.3)$$

é o operador energia cinética dos elétrons,

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \quad (2.4)$$

é o operador energia cinética dos núcleos,

$$\hat{V}_{e-N} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (2.5)$$

é o operador energia potencial referente a interação elétron-núcleo,

$$\hat{V}_{e-e} = \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.6)$$

é o operador energia potencial referente a interação elétron-elétron e,

$$\hat{V}_{N-N} = \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.7)$$

é o operador energia potencial referente a interação núcleo-núcleo.

Nas equações acima, usamos unidades atômicas, onde a carga do elétron ( $e$ ) ao quadrado, a constante de Planck ( $\hbar$ ) e a massa do elétron ( $m$ ) (não relativística), são

iguais a unidade, ou seja,  $e^2 = \hbar = m = 1$ . Nas equações (2.4) e (2.5),  $M_A$  é a massa do núcleo A e  $Z_A$  é a carga do núcleo A, respectivamente. Os laplacianos nas equações (2.3) e (2.4) possuem as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente (VIANNA et al., p. 126, 2004).

Resolvendo a equação de Schrödinger, obtemos a função de onda  $\Psi$ , que é a solução desta equação. O Hamiltoniano na expressão (2.2) apresenta características de um sistema de muitos corpos, com N elétrons interagindo e M núcleos interagindo entre si. Temos então, um problema que não apresenta solução analítica exata, a menos no caso em que temos um núcleo e um elétron, como no átomo de Hidrogênio. Portanto, para tratarmos esse sistema, temos que fazer aproximações. A primeira delas, é a aproximação de Born-Oppenheimer ou aproximação adiabática.

## 2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927) é a primeira aproximação fundamental utilizada em qualquer aplicação da mecânica quântica a moléculas e sólidos. A hipótese básica dessa aproximação está fundamentada na desigualdade entre as massas dos elétrons e dos núcleos. Como a massa dos núcleos é muito maior que a massa dos elétrons, a velocidade dos elétrons é muito maior que a dos núcleos e podemos supor que em cada instante do movimento nuclear, os elétrons estarão sempre em seu estado de mais baixa energia, se adequando instantaneamente às novas configurações assumidas pelos núcleos em seu movimento. Para os elétrons, tudo se passa como se os núcleos estivessem em posições fixas. Assim, assume-se que o movimento dos dois subsistemas (elétrons e núcleos) é desacoplado, onde os elétrons se movem em um campo de núcleos fixos. Nessa aproximação, podemos escrever a função de onda espacial  $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$  como um produto de uma função das coordenadas eletrônicas  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$  e de uma função das coordenadas nucleares  $\Omega(\vec{R})$ ,

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r}, \vec{R})\Omega(\vec{R}). \quad (2.8)$$

Assim, a equação de Schrödinger na expressão (2.1) com a expressão (2.8) para a função de onda  $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$  é dada por

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R})\Omega(\vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R})\Omega(\vec{R}). \quad (2.9)$$

Logo, o Hamiltoniano total,  $\hat{H}$  é escrito como a soma de um Hamiltoniano eletrônico,  $\hat{H}_e$ , e de um Hamiltoniano nuclear,  $\hat{H}_N$ , ou seja:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_N. \quad (2.10)$$

Com isso, a equação (2.9) é separada em duas equações independentes:

$$\hat{H}_e \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_e \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.11)$$

$$\hat{H}_N \Omega(\vec{R}) = E_N \Omega(\vec{R}), \quad (2.12)$$

onde  $E_e$  são as autoenergias eletrônicas e  $E_N$  são as autoenergias nucleares.

A imposição da expressão (2.8) possui como consequência a separação da equação de Schrödinger (2.1) em uma equação eletrônica (2.11) e uma equação para o movimento nuclear (2.12). Logo, a descrição dos movimentos nucleares e eletrônicos é feita separadamente. Com isso, resolve-se o problema eletrônico e determina-se a função de onda eletrônica,  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ , e a energia eletrônica,  $E_e$ , tendo as posições nucleares fixas numa configuração de equilíbrio e sendo parâmetros da função de onda eletrônica,  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ . O problema nuclear pode a princípio ser resolvido de maneira clássica.

Considerando a expressão para o Hamiltoniano dada na equação (2.2),

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N}, \quad (2.13)$$

vamos obter a expressão para o Hamiltoniano eletrônico,  $\hat{H}_e$ . Para o problema eletrônico, temos que o termo de energia cinética dos núcleos é desprezado ( $\hat{T}_N = 0$ ) e o termo referente a interação núcleo-núcleo é constante ( $\hat{V}_{N-N} = \text{constante}$ ). Assim, o Hamiltoniano em (2.13), é dado por

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{e-e} \quad (2.14)$$

que é o Hamiltoniano eletrônico, ou seja,

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{e-e}. \quad (2.15)$$

Como os núcleos são considerados fixos, podemos assumir que o termo  $\hat{V}_{e-N}$  é um potencial externo fixo atuando nos elétrons devido aos núcleos, ou seja, definimos  $\hat{V}_{e-N}$  como  $\hat{V}_{ext}$ . Assim, o Hamiltoniano eletrônico é dado por:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{e-e}. \quad (2.16)$$



Substituindo esse Hamiltoniano eletrônico,  $\hat{H}_e$ , na expressão (2.11), temos

$$[\hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{e-e}]\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_e\psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.17)$$

que é a equação de Schrödinger para o problema eletrônico com a função de onda,  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ , tendo  $\vec{R}$  como parâmetro.

Embora a aproximação de Born-Oppenheimer seja de grande utilidade, pois o problema quântico inicial está mais simples, a equação (2.17) não pode ainda ser resolvida analiticamente, ou seja, o problema eletrônico permanece sem solução exata. A partir desse ponto, temos que usar outros métodos. Um método possível é a aproximação de Hartree-Fock (HF), que transforma o problema de N corpos em N problemas de um corpo. No método Hartree-Fock, a função de onda é escrita como um determinante dos orbitais de partícula única (determinante de Slater). Este método despreza a correlação entre os elétrons. Outro método possível é usar a Teoria do Funcional da Densidade, empregada atualmente em cálculos de estrutura eletrônica de primeiros princípios, onde a correlação e a parte de troca não são necessariamente calculados explicitamente.

### 2.3 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT - *Density Functional Theory*) é uma teoria baseada na mecânica quântica utilizada para a obtenção de algumas propriedades eletrônicas e estruturais do estado fundamental de sistemas multieletrônicos.

Na mecânica quântica, a função de onda total,  $\Psi$ , é o objeto fundamental. Se conhecemos a função de onda de um sistema, temos acesso a toda informação que pode ser obtida sobre um determinado estado desse sistema. Entretanto, a função de onda de um sistema multieletrônico depende de  $4N$  variáveis, sendo  $3N$  variáveis espaciais e  $N$  variáveis de *spin*, o que torna o tratamento computacional muito difícil. Existe, no entanto, outra maneira de resolver o problema, em que o objeto fundamental não é a função de onda de muitos elétrons, mas depende apenas de três coordenadas espaciais (sem levar em conta a de *spin*). Este objeto fundamental é a densidade eletrônica total,  $\rho(\vec{r})$ . Logo, a equação de Schrödinger de  $N$  elétrons com a função de onda com  $4N$  variáveis, pode ser escrita como uma equação da densidade eletrônica com somente quatro variáveis (três variáveis espaciais e uma variável de *spin*).

Essa abordagem teve sua origem nos trabalhos de Thomas, em 1926 e de Fermi, em 1928, originando a formulação conhecida como aproximação de Thomas-Fermi (TF). Entretanto, a solução exata foi dada com os trabalhos de Hohenberg e Kohn e é conhecida como Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Por esse trabalho, Walter Kohn (KOHN, 1999) recebeu o prêmio Nobel de Química em 1998<sup>1</sup>. Um importante avanço na aplicação da DFT foi feito por Kohn e Sham em 1965 (KOHN; SHAM, 1965) usando o método do campo auto-consistente.

### 2.3.1 Fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade se baseia em dois teoremas fundamentais propostos e demonstrados por Hohenberg e Kohn em 1964. Os teoremas afirmam que:

**Teorema I. A densidade como variável básica:** *A densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho_o(\vec{r})$  é uma função unívoca do potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ , a menos de uma constante aditiva.*

Este teorema pode ser provado por redução ao absurdo (*reductio ad absurdum*), onde a mínima energia do estado fundamental do sistema é considerada não degenerada. Considera-se que existam dois potenciais externos diferentes,  $V_{ext}(\vec{r})$  e  $V'_{ext}(\vec{r})$ , que levam a uma mesma densidade para o estado fundamental  $\rho_o(\vec{r})$ . Estes dois potenciais diferentes definem dois Hamiltonianos diferentes,  $\hat{H}$  e  $\hat{H}'$ , que possuem funções de onda do estado fundamental,  $\psi$  e  $\psi'$ , e energias do estado fundamental,  $E_o$  e  $E'_o$ , respectivamente. Assim, temos que:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E_o \quad (2.18)$$

$$\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle = E'_o. \quad (2.19)$$

Como  $\psi'$  não é o estado fundamental de  $\hat{H}$ , temos que:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E_o < (\langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle) = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle \quad (2.20)$$

$$E_o < (\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle) \quad (2.21)$$

$$E_o < E'_o + (\langle \psi' | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \psi' \rangle). \quad (2.22)$$

<sup>1</sup>A palestra Nobel pode ser encontrada em <http://nobelprize.org/>.

De maneira análoga, temos

$$\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle = E'_o < (\langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle) = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H}' - \hat{H} | \psi \rangle \quad (2.23)$$

$$E'_o < (\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H}' - \hat{H} | \psi \rangle) \quad (2.24)$$

$$E'_o < E_o + (\langle \psi | \hat{V}'_{ext} - \hat{V}_{ext} | \psi \rangle). \quad (2.25)$$

A densidade de partículas é dada por:

$$\rho_o(\vec{r}) = N \int \dots \int \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \psi \rangle. \quad (2.26)$$

Assim, podemos escrever:

$$\langle \psi | \hat{V}'_{ext} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int \dots \int \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) v_{ext}(\vec{r}_i) \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n \quad (2.27)$$

$$= \int \rho_o(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.28)$$

Logo, como assumimos que  $\hat{V}_{ext}$  e  $\hat{V}'_{ext}$  levam a mesma densidade  $\rho_o(\vec{r})$ , as equações (2.22) e (2.25) podem ser escritas na forma:

$$E_o < E'_o + \int \rho_o(\vec{r}) [v_{ext}(\vec{r}) - v'_{ext}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.29)$$

$$E'_o < E_o + \int \rho_o(\vec{r}) [v'_{ext}(\vec{r}) - v_{ext}(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.30)$$

Somando as equações (2.29) e (2.30), temos que:

$$(E_o + E'_o) < (E_o + E'_o), \quad (2.31)$$

que é uma contradição. Logo, dois potenciais  $V_{ext}(\vec{r})$  e  $V'_{ext}(\vec{r})$  diferentes, não podem levar à mesma densidade eletrônica  $\rho_o(\vec{r})$  para o estado fundamental. Com isso, temos que o primeiro teorema nos diz que o potencial é um funcional único da densidade eletrônica. Consequentemente, podemos determinar todas as propriedades de um sistema conhecendo-se a densidade eletrônica do estado fundamental. Porém, é necessário termos certeza de que a densidade em questão é realmente a densidade do estado fundamental. Uma prescrição de como resolver esse problema é dada pelo segundo teorema de Hohenberg e Kohn.

**Teorema II. O princípio variacional:** *A energia do estado fundamental  $E_o[\rho_o]$  obedece a um princípio variacional e é mínima para a densidade eletrônica  $\rho_o(\vec{r})$  correta.*

Para um sistema de  $N$  partículas, temos que o Hamiltoniano é dado por:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext}, \quad (2.32)$$

onde  $\hat{T}$  é a energia cinética dos elétrons,  $\hat{V}_{e-e}$  é o potencial de interação entre os elétrons e  $\hat{V}_{ext}$  é o potencial externo. Assim, podemos escrever a energia como um funcional de densidade  $\rho(\vec{r})$  como:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle. \quad (2.33)$$

Que pode ser escrita na forma:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (2.34)$$

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (2.35)$$

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.36)$$

onde  $F_{HK}[\rho]$  é um funcional universal conhecido como funcional de Hohenberg e Kohn, dado por

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho]. \quad (2.37)$$

O funcional de Hohenberg e Kohn,  $F_{HK}[\rho]$ , é válido para qualquer sistema eletrônico independentemente do potencial externo aplicado. O segundo termo da equação (2.34) depende do sistema que está sendo analisado e representa a contribuição do potencial externo.

De maneira análoga, temos para o estado fundamental,

$$E[\rho_o] = F_{HK}[\rho_o] + \langle \psi_o | \hat{V}_{ext} | \psi_o \rangle, \quad (2.38)$$

onde, consideramos que  $\psi_o$  é a função de onda do estado fundamental.

O segundo teorema de Hohenberg e Kohn mostra que se tivermos duas densidades eletrônicas,  $\rho_o$  e  $\rho$ , as quais determinam as funções de onda,  $\psi_o$  e  $\psi$ , temos que a energia proveniente do potencial externo atingirá seu valor mínimo (igual a energia do estado fundamental) apenas para a verdadeira densidade eletrônica do estado fundamental, ou seja, se  $\rho_o$  for a densidade do estado fundamental, temos

$$E[\psi_o] < E[\psi], \quad (2.39)$$

$$\langle \psi_o | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} | \psi_o \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \quad (2.40)$$

$$F_{HK}[\rho_o] + \langle \psi_o | \hat{V}_{ext} | \psi_o \rangle < F_{HK}[\rho] + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \quad (2.41)$$

$$E[\rho_o] < E[\rho]. \quad (2.42)$$

A energia calculada para qualquer densidade  $\rho$  que não seja a densidade do estado fundamental, sempre será maior que a energia do estado fundamental. Portanto, se fizermos um processo de minimização da energia em função da densidade eletrônica, encontraremos um mínimo para a energia apenas para a verdadeira densidade eletrônica do estado fundamental. A densidade eletrônica está sujeita ao vínculo de conservação do número de partículas do sistema, ou seja,

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.43)$$

onde  $N$  é o número total de elétrons no sistema.

## 2.4 Formalismo de Kohn-Sham

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) considera que as propriedades do estado fundamental dos sólidos e das moléculas podem ser obtidas através da densidade eletrônica do sistema. Existe um número infinito de possíveis densidades,  $\rho$ , mas apenas a densidade do estado fundamental,  $\rho_o$ , é a que minimiza a energia fornecendo a energia do estado fundamental,  $E_o[\rho_o]$ , e as propriedades eletrônicas do estado fundamental. Porém, os teoremas de Hohenberg e Kohn, nos quais a DFT está fundamentada, não fornecem informações de como encontrar o funcional que gera a energia total do estado fundamental a partir da densidade eletrônica.

Em 1965, Kohn e Sham apresentaram um formalismo (formalismo de Kohn-Sham) para obter a densidade eletrônica do estado fundamental. No formalismo de Kohn-Sham, um sistema de referência de elétrons não interagentes é introduzido possuindo a mesma densidade eletrônica total do sistema real de elétrons interagentes. A energia cinética ( $T$ ) é dividida em duas componentes: uma componente é a energia cinética de um gás de partículas não interagentes,  $T_s$ , e a outra componente,  $T_c$ , incorpora os efeitos de correlação contidos em  $T$ . O potencial de interação entre os elétrons ( $V_{e-e}$ ) também é dividido em duas componentes: uma componente descreve a interação coulombiana entre os elétrons,  $V_H$  (potencial de *Hartree*), e a outra componente,  $V_x$ , incorpora os efeitos de troca e correlação (PALANDI, 2004). Utilizando este método, uma quantidade maior de termos são calculados exatamente, restando uma parte da energia total (o funcional

energia de troca e correlação,  $E_{xc}[\rho]$ ) para ser determinado por um funcional aproximado (ROSSATO, 2009).

Segundo Hohenberg e Kohn, a energia do estado fundamental de um gás de elétrons interagentes não homogêneo, sob a ação de um potencial externo,  $\hat{V}_{ext}$ , é dada por

$$E[\rho] = \hat{T}[\rho] + \hat{V}_{e-e}[\rho] + \hat{V}_{ext}[\rho] \quad (2.44)$$

onde  $\hat{T}$  é a energia cinética dos elétrons e  $\hat{V}_{e-e}$  é o potencial de interação entre os elétrons. A equação (2.44) pode ser escrita como:

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \hat{V}_{ext}[\rho] \quad (2.45)$$

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.46)$$

onde

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (2.47)$$

é o funcional universal de Hohenberg e Kohn.

Como apresentado anteriormente, no formalismo de Kohn-Sham, a energia cinética,  $T[\rho]$ , é dividida em duas componentes ( $T_s[\rho]$  e  $T_c[\rho]$ ) e o potencial de interação entre os elétrons,  $V_{e-e}[\rho]$ , também é dividido em duas componentes ( $V_H[\rho]$  e  $V_x[\rho]$ ). Logo, a equação (2.47) pode ser escrita como:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (2.48)$$

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho] + V_H[\rho] + V_x[\rho] \quad (2.49)$$

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + (T_c[\rho] + V_x[\rho]) + V_H[\rho] \quad (2.50)$$

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_H[\rho] \quad (2.51)$$

onde, deixamos no funcional energia de troca e correlação,  $E_{xc}[\rho]$ , os termos referentes aos efeitos de troca e correlação do potencial e os efeitos de correlação da energia cinética. Substituindo a expressão (2.51) na expressão (2.46), temos:

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.52)$$

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_H[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.53)$$

Explicitando o potencial de *Hartree*,  $V_H[\rho]$ , na expressão (2.53) pela expressão em (2.6) escrita em termos da densidade eletrônica, temos:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_H[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.54)$$

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.55)$$

Que pode ser arranjada como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho]. \quad (2.56)$$

Temos que o funcional energia na expressão (2.56) está associado a um sistema de partículas não interagentes, pois o termo  $T_s[\rho]$  não corresponde à energia cinética do sistema real. O funcional energia de troca e correlação,  $E_{xc}[\rho]$ , é mais complicado, pois nele está contido todas as contribuições à energia total que não estão incluídas nos demais termos, como a energia de troca entre os elétrons, a energia de correlação entre os elétrons, a parcela da energia cinética  $T[\rho]$  do sistema real de muitos elétrons que não está incluída em  $T_s[\rho]$ . Assim, o funcional  $E_{xc}[\rho]$  é um termo desconhecido e incorpora toda a dificuldade inerente ao problema de muitas partículas e por isso, não sabemos expressar explicitamente como um funcional exato da densidade eletrônica.

A densidade eletrônica de partículas do estado fundamental é encontrada através do processo variacional, isto é, minimizando a expressão (2.56) com a densidade  $\rho(\vec{r})$  apresentando pequenas variações e sujeita ao vínculo de conservação do número de partículas do sistema  $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N$ , onde  $N$  é o número total de elétrons do sistema. Esse processo de minimização é realizado através da inclusão dos multiplicadores de Lagrange, ou seja,

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left\{ E[\rho] - \mu \left[ \int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right] \right\}_{\rho=\rho_0} = 0 \quad (2.57)$$

onde  $\mu$  é o multiplicador de Lagrange introduzido para incorporar o vínculo de conservação do número de partículas do sistema. Na equação (2.57),  $\mu$  é interpretado como o potencial químico do sistema.

Para entendermos o processo de minimização da energia, vamos considerar um caso mais simples, como o de um sistema de elétrons não interagentes submetidos a um potencial externo,  $V_s$ . A energia é dada por:

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + V_s[\rho] \quad (2.58)$$

$$= T_s[\rho] + \int v_s(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.59)$$

Fazendo o processo de minimização da expressão (2.59) da seguinte forma,

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left\{ T_s[\rho] + \int v_s(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} - \mu \left[ \int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right] \right\}_{\rho=\rho_o} = 0 \quad (2.60)$$

obtemos:

$$\int \delta\rho_o(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T_s[\rho_o]}{\delta\rho_o} + v_s(\vec{r}) - \mu \right\} d\vec{r} = 0 \quad (2.61)$$

A energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes é dada por:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d\vec{r}. \quad (2.62)$$

A solução da expressão (2.61), satisfazendo a conservação do número de partículas é dada pela equação de Schrödinger de uma única partícula:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad (2.63)$$

onde a densidade eletrônica do estado fundamental é dada por:

$$\rho_o^s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.64)$$

onde o somatório em  $N$  é sobre os estados ocupados.

A energia do estado fundamental será dada pela soma dos autovalores  $\epsilon_i$ ,

$$E_s[\rho_o] = T_s[\rho_o] + \int \rho_o(\vec{r})v_s(\vec{r})d\vec{r} = \sum_i^N \epsilon_i. \quad (2.65)$$

Para o caso de um sistema de elétrons interagentes, o sistema de elétrons não interagentes atua como um sistema auxiliar com a energia dada pela expressão (2.56).

Fazendo a minimização do funcional da expressão (2.56) da seguinte forma,

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left\{ T_s[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] - \mu \left[ \int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right] \right\}_{\rho=\rho_o} = 0 \quad (2.66)$$

obtemos:

$$\int \delta\rho_o(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T_s[\rho_o]}{\delta\rho_o} + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho_o(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho_o]}{\delta\rho_o} - \mu \right\} d\vec{r} = 0 \quad (2.67)$$

ou seja,

$$\int \delta\rho_o(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T_s[\rho_o]}{\delta\rho_o} + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho_o(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho_o] - \mu \right\} d\vec{r} = 0 \quad (2.68)$$



onde

$$v_{xc}[\rho_o] \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho_o]}{\delta \rho_o} \quad (2.69)$$

é o potencial de troca e correlação.

Podemos definir o potencial efetivo de Kohn-Sham como:

$$v_{ef}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho_o(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho_o]. \quad (2.70)$$

Logo, temos para a expressão (2.68):

$$\int \delta \rho_o(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T_s[\rho_o]}{\delta \rho_o} + v_{ef}(\vec{r}) - \mu \right\} d\vec{r} = 0 \quad (2.71)$$

Podemos observar que a solução da equação (2.71) pode ser obtida usando o fato de que o integrando desta equação é equivalente a uma equação de Schrödinger de uma única partícula (sistema de elétrons não interagentes), dada pela expressão (2.63). Por analogia, temos:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i. \quad (2.72)$$

Assim, a solução da equação (2.72) fornece as funções de onda  $\phi_i$  que reproduzem a densidade eletrônica do sistema original, através da relação:

$$\rho_o(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.73)$$

onde o somatório em  $N$  é sobre os estados ocupados.

As equações (2.70), (2.72) e (2.73) são conhecidas como as equações de Kohn-Sham, as funções  $\phi_i$  são os orbitais de Kohn-Sham e as energias  $\epsilon_i$  são os autovalores de Kohn-Sham. A equação (2.73) não pode ser obtida sem o conhecimento das funções  $\phi_i$ , mas para obtermos  $v_{ef}(\vec{r})$  é preciso conhecer  $\rho(\vec{r})$  que depende de  $\phi_i$ . Logo, trata-se de um processo auto-consistente.

As equações de Kohn-Sham são resolvidas de forma auto-consistente da seguinte maneira:

- escolhe-se um valor inicial  $\rho_i(\vec{r})$  para a densidade eletrônica do estado fundamental,  $\rho_o(\vec{r})$ ;
- constrói-se o potencial efetivo,  $v_{ef}(\vec{r})$ , proveniente da densidade  $\rho_i(\vec{r})$ ;
- com o potencial efetivo,  $v_{ef}(\vec{r})$ , resolve-se a equação (2.72) obtendo as funções  $\phi_i$ ;
- com as funções  $\phi_i$ , determina-se uma nova densidade,  $\rho_{i+1}(\vec{r})$ ;

• compara-se a nova densidade,  $\rho_{i+1}(\vec{r})$ , com a densidade inicial,  $\rho_i(\vec{r})$ . Se  $\rho_{i+1}(\vec{r}) \approx \rho_i(\vec{r})$  dentro de um critério de convergência, então  $\rho_{i+1}(\vec{r})$  é a densidade procurada. Se o critério de convergência não é satisfeito, usa-se a densidade  $\rho_{i+1}(\vec{r})$  como valor inicial para a densidade eletrônica e repete-se o procedimento até que o critério de convergência seja satisfeito.

Obtida a densidade eletrônica correta através do processo auto-consistente, a energia total do estado fundamental do sistema pode ser obtida pelos autovalores de energia  $\epsilon_i$ . Da equação (2.56), temos:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho]. \quad (2.74)$$

Conforme a equação (2.70), temos:

$$v_{ef}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho_o(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho_o]. \quad (2.75)$$

Isolando  $v_{ext}(\vec{r})$ , temos:

$$v_{ext}(\vec{r}) = v_{ef}(\vec{r}) - \int \frac{\rho_o(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - v_{xc}[\rho_o]. \quad (2.76)$$

Substituindo a expressão (2.76) para  $v_{ext}(\vec{r})$  na expressão (2.74) com  $\rho = \rho_o$ , obtemos:

$$\begin{aligned} E[\rho_o] &= T_s[\rho_o] + \int v_{ef}(\vec{r})\rho_o(\vec{r})d\vec{r} - \int \int \frac{\rho_o(\vec{r})\rho_o(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \\ &- \int v_{xc}[\rho_o]\rho_o(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_o(\vec{r})\rho_o(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho_o] \end{aligned} \quad (2.77)$$

$$\begin{aligned} E[\rho_o] &= T_s[\rho_o] + \int v_{ef}(\vec{r})\rho_o(\vec{r})d\vec{r} - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_o(\vec{r})\rho_o(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \\ &- \int v_{xc}[\rho_o]\rho_o(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho_o]. \end{aligned} \quad (2.78)$$

Usando a expressão (2.65) na expressão (2.78), chega-se a expressão para a energia total do estado fundamental:

$$E[\rho_o] = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_o(\vec{r})\rho_o(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int v_{xc}[\rho_o]\rho_o(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho_o]. \quad (2.79)$$

As equações de Kohn-Sham mostram que podemos substituir o problema de muitas partículas e determinar a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes, por um problema mais simples de uma única partícula. O problema de resolver um sistema de elétrons interagentes consiste principalmente em encontrar

uma forma adequada para o funcional energia de troca e correlação,  $E_{xc}[\rho_0]$ , contido na expressão (2.79). O funcional energia de troca e correlação não possui uma forma funcional exata conhecida e aproximações tornam-se necessárias para esse termo. Entre as aproximações podemos citar a densidade local (LDA - *Local Density Approximation*) e os vários tipos de aproximações do gradiente generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation*).

## 2.5 Funcional energia de troca e correlação

Para obtermos o potencial efetivo de Kohn-Sham,  $v_{ef}(\vec{r})$ , e resolver a equação de Kohn-Sham precisamos fazer uma escolha para o funcional energia de troca e correlação,  $E_{xc}[\rho]$ . A Teoria do Funcional da Densidade não determina exatamente esse funcional devido a sua complexidade. Existem algumas aproximações para este funcional e os dois tipos mais utilizados são a aproximação da densidade local (LDA) (CEPERLEY; ALDER, 1980) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA) (PERDEW et al., 1996), que serão descritas a seguir.

### 2.5.1 Aproximação da densidade local (LDA)

A aproximação da densidade local (LDA) é a forma mais simples de aproximação para o funcional energia de troca e correlação. Na aproximação da densidade local, a energia de troca e correlação,  $E_{xc}[\rho]$ , para um gás de elétrons interagentes com densidade  $\rho(\vec{r})$  numa pequena região ao redor da posição  $\vec{r}$  é assumida ser igual a energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade  $\rho(\vec{r})$ . Assim, o funcional  $E_{xc}[\rho]$  é escrito da seguinte forma:

$$E_{xc}[\rho] \simeq E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.80)$$

onde  $\rho(\vec{r})$  é a densidade eletrônica no ponto  $\vec{r}$  e  $\varepsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r}))$  é a densidade de energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo. Na aproximação da densidade local, supõe-se que  $\rho(\vec{r})$  varia suavemente nas proximidades do ponto  $\vec{r}$  e a densidade de energia de troca e correlação é determinada a partir do valor de  $\rho(\vec{r})$  em cada ponto  $\vec{r}$ .

O potencial de troca e correlação,  $v_{xc}[\rho]$ , conforme (2.69) é dado por

$$v_{xc}[\rho] \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.81)$$

Logo, considerando a expressão (2.80), temos:

$$v_{xc}^{LDA}[\rho] \equiv \frac{d}{d\rho(\vec{r})}[\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r}))]. \quad (2.82)$$

Na aproximação da densidade local, o termo  $\varepsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r}))$  é separado em duas componentes:  $\varepsilon_x(\rho(\vec{r}))$ , que é o termo de troca e  $\varepsilon_c(\rho(\vec{r}))$ , que é o termo de correlação. Assim:

$$\varepsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x^h(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c^h(\rho(\vec{r})). \quad (2.83)$$

A energia de troca e correlação,  $E_{xc}[\rho]$ , na expressão (2.80) é escrita como:

$$E_{xc}[\rho] \simeq E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r}))d\vec{r} \quad (2.84)$$

$$= \int \rho(\vec{r})[\varepsilon_x^h(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c^h(\rho(\vec{r}))]d\vec{r}. \quad (2.85)$$

O termo de troca para o gás de elétrons homogêneo, é obtido através da energia de troca de Hartree-Fock (VIANNA et al., p. 389, 2004):

$$\varepsilon_x^h(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4}e^2\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}(\rho(\vec{r}))^{\frac{4}{3}}. \quad (2.86)$$

O termo de correlação é mais complexo e não pode ser determinado exatamente mesmo para um gás de elétrons homogêneo. Para esse termo, é bastante usada a fórmula paramétrica obtida por Perdew e Zunger em 1981 (PERDEW; ZUNGER, 1981). Esta fórmula foi construída através dos dados obtidos por Ceperley e Alder em 1980 usando o método de Monte Carlo quântico para um gás de elétrons homogêneo e interagente.

A aproximação da densidade local fornece resultados satisfatórios em sistemas nos quais a densidade de partícula varia lentamente com a posição. Entretanto, é difícil explicar como a aproximação da densidade local fornece bons resultados em sistemas (átomos e moléculas) cuja densidade de partículas varia rapidamente com a posição. De uma maneira geral, a aproximação da densidade local: (i) descreve muito bem sistemas homogêneos; (ii) superestima as energias de ligação em moléculas e sólidos; (iii) o *gap* de energia é subestimado em cerca de 50% ou até mais em semicondutores e isolantes e (iv) as distâncias de ligação e geometrias são subestimadas entre 1% e 3% (RIGO, 2010).

Em um sólido, sabemos que a densidade eletrônica não é homogênea e a aproximação da densidade local (LDA) não é uma boa aproximação para o funcional energia de troca e correlação,  $E_{xc}[\rho]$ . Entretanto, podemos melhorar a aproximação da densidade local expressando o funcional  $E_{xc}[\rho]$  em termos do gradiente e do valor da densidade em cada ponto  $\vec{r}$ .

### 2.5.2 Aproximação do gradiente generalizado (GGA)

Uma maneira de melhorar a descrição do funcional energia de troca e correlação,  $E_{xc}[\rho]$ , é expressar esse funcional não apenas pelo valor da densidade  $\rho(\vec{r})$  em cada ponto  $\vec{r}$  mas também como essa densidade  $\rho(\vec{r})$  varia espacialmente nas proximidades de cada ponto  $\vec{r}$ . Essa variação espacial da densidade é expressa em termos do gradiente da densidade  $|\nabla\rho(\vec{r})|$  em cada ponto  $\vec{r}$ . Essa aproximação é conhecida como aproximação do gradiente generalizado (GGA) e o funcional  $E_{xc}[\rho]$  é escrito da seguinte maneira:

$$E_{xc}[\rho] \simeq E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) d\vec{r}, \quad (2.87)$$

onde  $f$  é uma função analítica parametrizada, a qual não possui uma forma única.

Nessa aproximação, o funcional  $E_{xc}[\rho]$  depende da forma como a função  $f$  é escrita. Existem diferentes parametrizações para a função  $f(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)$  que levam a diferentes funcionais. Entre as parametrizações mais utilizadas estão os métodos de Perdew-Burke-Ernzerhof de 1996 (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), conhecido como funcional PBE; de Lee-Yang-Parr-Becke de 1988 (LEE; YANG; PARR, 1988); e de Perdew-Wang de 1992 (PERDEW; WANG, 1992), conhecido como funcional PW91. Para o nosso trabalho, utilizamos a aproximação do gradiente generalizado com a função  $f(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)$  parametrizada pelo método de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) para o funcional  $E_{xc}[\rho]$ . O funcional PBE é baseado no funcional PW91 e consiste de uma simplificação do funcional PW91. Em contraste com a construção do PW91, que é satisfatório para muitas condições exatas possíveis, o funcional PBE satisfaz somente aquelas que são energeticamente significantes.

Um dos principais problemas na aproximação da densidade local (LDA) e nos funcionais da aproximação do gradiente generalizado (GGA) para o funcional  $E_{xc}[\rho]$  é que as correlações eletrônicas (dispensões) de longo alcance que são responsáveis pelas

forças de Van der Waals (VdW) não são descritas. As interações de Van der Waals entre átomos e moléculas possuem um papel importante em muitos sistemas químicos. Esse problema na descrição das interações de Van der Waals tornou-se um campo muito ativo de procura e muitas modificações nos funcionais GGA foram obtidas. Entre estas muitas modificações podemos citar o funcional denominado B97-D proposto por Stefan Grimme em 2006 (GRIMME, 2006) que é baseado no funcional GGA introduzido por Becke em 1997 (BECKE, 1997). Stefan Grimme já havia publicado um trabalho em 2004 (GRIMME, 2004) apresentando um método empírico denominado DFT-D para descrever as interações de Van der Waals em cálculos com a Teoria do Funcional da Densidade. O método DFT-D apresentou alta precisão em muitas aplicações. Porém, após dois anos de testes e validações, algumas deficiências no método DFT-D foram observadas. Entre essas deficiências podemos citar:

- alguns parâmetros atômicos (coeficientes  $C_6$ ) do método DFT-D só estavam disponíveis para os elementos hidrogênio, carbono, nitrogênio, oxigênio, flúor e neônio, limitando a sua aplicação, pois os estudos de estruturas moleculares ou problemas em ciência dos materiais necessitavam de parâmetros para os elementos de toda a tabela periódica;

- cálculos testes em moléculas com elementos da terceira linha da tabela periódica apresentavam erros sistemáticos;

- a correção empírica que incluía as dispersões de longo alcance que era adicionada na energia total convergida obtida pelo método auto-consistente de Kohn-Sham apresentava inconsistências na termoquímica, como por exemplo, nas energias de atomização: a correção para a dispersão era zero para o átomo livre e sempre diferente de zero (e grande) para a molécula.

Para corrigir as deficiências do método DFT-D, Stefan Grimme propôs o funcional B97-D. Este funcional inclui as dispersões de longo alcance acrescentando uma correção semi-empírica na energia total convergida obtida pelo método auto-consistente de Kohn-Sham com um funcional de densidade padrão. Então, a energia total é dada por:

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{dispersão}, \quad (2.88)$$

onde  $E_{DFT-D}$  é a energia total incluindo as dispersões de longo alcance;  $E_{KS-DFT}$  é a energia total obtida pelo método auto-consistente usual de Kohn-Sham e  $E_{dispersão}$  é a correção empírica na energia total para as dispersões de longo alcance descrita por

potenciais interatômicos amortecidos da forma  $C_6R^{-6}$ , ou seja:

$$E_{dispersão} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{am}(R_{ij}), \quad (2.89)$$

onde  $N_{at}$  é o número de átomos no sistema,  $C_6^{ij}$  é o coeficiente de dispersão para o par de átomos  $ij$ ,  $s_6$  é um fator global de dimensionamento que depende somente do funcional de densidade usado (para o funcional PBE,  $s_6 = 0.75$ ) e  $R_{ij}$  é a distância interatômica. Para evitar pequenas singularidades se a distância interatômica for pequena, uma função de amortecimento  $f_{am}$  deve ser usada, a qual é dada por:

$$f_{am}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_r - 1)}}, \quad (2.90)$$

onde  $R_r$  é a soma dos raios atômicos de Van der Waals e  $d$  é um parâmetro ajustável.

Para os coeficientes  $C_6^{ij}$  na expressão (2.89), testes cuidadosos em sistemas incluindo elementos químicos de número atômico até o xenônio e com grandes cadeias de hidrocarbonetos de muitos átomos de hidrogênio mostraram que a forma desses coeficientes pode ser dada por:

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j}. \quad (2.91)$$

Os coeficientes  $C_6$  e os raios de Van der Waals para os elementos químicos desde o hidrogênio até o xenônio foram parametrizados por Stefan Grimme em 2006 e estão listados na Tabela (2.1).

A idéia básica do trabalho de Stefan Grimme é substituir a parte não local dos efeitos de correlação eletrônica de longo e médio alcance por um funcional convencional de densidade corrigido por termos dependentes (amortecidos)  $C_6R^{-6}$ . Essa correção funciona em sistemas químicos realísticos e os resultados obtidos pelo autor apresentaram uma maior precisão quando comparados com funcionais GGAs padrões, não somente para complexos ligados não covalentemente, mas também para padrões de referência termoquímicos incluindo a química de metais de transição. Esse novo funcional pode ser facilmente implementado em todos os programas eficientes que usam a Teoria do Funcional da Densidade. Entretanto, um dos problemas fundamentais de todos os funcionais de aproximação do gradiente generalizado (GGA), ou seja, o erro de auto-interação, não é considerado e, assim, por exemplo, muitas barreiras de reação são ainda subestimadas sistematicamente.

Tabela 2.1: Parâmetros  $C_6$  (em  $Jnm^6mol^{-1}$ ) e raios de Van der Waals  $R_o$  (em Å) para os elementos do hidrogênio até o xenônio.

Elemento	$C_6$	$R_o$	Elemento	$C_6$	$R_o$
H	0.14	1.001	K	10.80	1.485
He	0.08	1.012	Ca	10.80	1.474
Li	1.61	0.825	Sc-Zn	10.80	1.562
Be	1.61	1.408	Ga	16.99	1.650
B	3.13	1.485	Ge	17.10	1.727
C	1.75	1.452	As	16.37	1.760
N	1.23	1.397	Se	12.64	1.771
O	0.70	1.342	Br	12.47	1.749
F	0.75	1.287	Kr	12.01	1.727
Ne	0.63	1.243	Rb	24.67	1.628
Na	5.71	1.144	Sr	24.67	1.606
Mg	5.71	1.364	Y-Cd	24.67	1.639
Al	10.79	1.639	In	37.32	1.672
Si	9.23	1.716	Sn	38.71	1.804
P	7.84	1.705	Sb	38.44	1.881
S	5.57	1.683	Te	31.74	1.892
Cl	5.07	1.639	I	31.50	1.892
Ar	4.61	1.595	Xe	29.99	1.881

## 2.6 Método do Pseudopotencial

A primeira aproximação fundamental presente em todos os métodos de obtenção das propriedades eletrônicas e estruturais de materiais é a aproximação de Born-Oppenheimer, que desacopla o movimento dos elétrons e dos núcleos. A segunda aproximação fundamental é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que considera a densidade eletrônica do sistema como objeto fundamental da mecânica quântica, simplificando o



problema de maneira considerável. Apesar dessa simplificação, temos ainda um problema computacional muito complexo. Logo, uma terceira aproximação fundamental é considerar que apenas uma parte dos elétrons (elétrons de valência) participam do processo auto-consistente com os demais elétrons (elétrons de caroço) permanecendo fixos e ligados ao núcleo formando um caroço iônico. Este método é chamado de método do Pseudopotencial.

Em sólidos, os elétrons dividem-se em dois tipos: elétrons de caroço e elétrons de valência. Os elétrons de caroço circundam o núcleo atômico mais internamente de um átomo sendo fortemente ligados ao núcleo e não participam das ligações químicas quando este átomo se encontra em diferentes meios. Já os elétrons de valência se encontram mais externamente ao núcleo e são responsáveis pelas ligações químicas. Logo, em cálculos de estrutura eletrônica de moléculas e sólidos é conveniente tratarmos de maneira auto-consistentemente apenas os elétrons de valência.

No método do Pseudopotencial, as fortes interações entre os elétrons de valência e os caroços atômicos são substituídos por um pseudopotencial suave que age sobre os elétrons de valência e as funções de onda de valência são substituídas por pseudofunções de onda de valência sem nós e suaves na região do caroço. Como consequência, essa pseudofunção obtida do método do pseudopotencial é diferente da função de onda obtida usando o potencial total incluindo todos os elétrons. Porém, a partir de um determinado ponto (raio de corte,  $r_c$ ), essas duas funções de onda obtidas com todos os elétrons ou apenas com os elétrons de valência, ficam iguais.

A justificativa do uso do método do Pseudopotencial na determinação da estrutura eletrônica de moléculas e sólidos é que a maioria das propriedades físicas e químicas são determinadas pelos elétrons de valência. Além disso, computacionalmente o custo é diminuído, pois apenas uma certa quantidade de elétrons são tratados auto-consistentemente.

Podemos destacar dois métodos para a construção de um pseudopotencial: pseudopotenciais empíricos, que envolvem um conjunto de parâmetros ajustáveis e capazes de reproduzirem algum conjunto de dados experimentais; e os pseudopotenciais *ab-initio*, que são construídos através da resolução da equação de Schrödinger para o caso atômico, como são os pseudopotenciais de norma conservada.

### 2.6.1 Pseudopotenciais de Norma Conservada

Os pseudopotenciais conhecidos como pseudopotenciais de norma conservada não usam qualquer parâmetro experimental para ajustar os dados. O conceito de conservação de norma é importante para aumentar a aplicabilidade destes pseudopotenciais. Estes pseudopotenciais são gerados a partir de cálculos envolvendo a função de onda atômica de todos os elétrons. Na Teoria do Funcional da Densidade, isso é feito resolvendo auto-consistentemente a equação radial de Kohn-Sham para os orbitais de Kohn-Sham:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{ps}^l[\rho, r] \right] r R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} r R_{nl}(r), \quad (2.92)$$

onde  $V_{ps}^l[\rho, r]$  é o potencial auto-consistente de um elétron, dado por:

$$V_{ps}^l[\rho, r] = -\frac{Z}{r} + V_H[\rho, r] + V_{xc}[\rho, r], \quad (2.93)$$

onde o primeiro termo representa a interação eletrostática elétron-núcleo,  $V_H[\rho, r]$  é o potencial de *Hartree* e  $V_{xc}[\rho, r]$  é o potencial de troca e correlação.

Temos que os pseudopotenciais devem satisfazer certas condições:

- as pseudofunções de onda de valência (PS) geradas dos pseudopotenciais não devem conter nodos, garantindo assim, uma forma suave para a pseudofunção;
- para cada orbital de valência de momento angular  $l$ , a partir de um raio de corte,  $r_c$ , escolhido, a pseudofunção de onda radial normalizada deve ser igual à função de onda radial de todos os elétrons (AE):

$$R_l^{PS}(r) = R_l^{AE}(r), \quad \text{para } r > r_c; \quad (2.94)$$

- a densidade de carga contida em uma esfera de raio  $r_c$  deve ser igual usando a pseudofunção de onda (PS) ou a função de onda real (AE):

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PS}|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{AE}|^2 r^2 dr; \quad (2.95)$$

- os autovalores associados a todos os elétrons de valência e do pseudopotencial devem ser iguais:

$$\epsilon_l^{PS} = \epsilon_l^{AE}; \quad (2.96)$$

- a derivada logarítmica das funções de onda de todos os elétrons e das pseudofunções de onda, assim como a primeira derivada na energia devem ser iguais para  $r > r_c$ .

Essa condição garante uma boa transferibilidade<sup>2</sup>.

Se o pseudopotencial escolhido satisfaz essas condições, temos que o pseudopotencial é chamado de norma conservada. Essas condições foram propostas por Hamann, Schlüter e Chiang (HAMANN et al., 1979). Além das condições descritas anteriormente para obtermos um bom pseudopotencial, temos que a escolha do raio de corte,  $r_c$ , também é importante para descrever a função de onda. Geralmente é escolhido um raio de corte pequeno, pois é necessário descrever as funções de onda da melhor maneira possível na região próxima ao átomo. Mas, pseudofunções mais suaves são obtidas escolhendo-se um raio de corte maior gerando potenciais mais “suaves”. Com um raio de corte maior, é necessário usar um menor número de funções de base para gerar o pseudopotencial. Logo, a escolha do pseudopotencial deve levar em conta as propriedades do sistema em questão e testes devem ser feitos para a escolha correta.

Se obtemos a pseudofunção de onda, o pseudopotencial é obtido utilizando essa pseudofunção de onda ( $R_l^{PS}$ ). Esse pseudopotencial é obtido invertendo a equação radial (2.92):

$$V_{bl,l}^{PS}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_l^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r R_l^{PS}(r)]. \quad (2.97)$$

O pseudopotencial na expressão (2.97) é um pseudopotencial não iônico que foi obtido com a pseudofunção de onda via inversão da equação tipo Schrödinger (2.92) radial. Esse pseudopotencial não iônico é chamado de pseudopotencial blindado ou atômico, que inclui os potenciais de *Hartree* ( $V_H$ ) e de troca e correlação ( $V_{xc}$ ) dos elétrons de valência na configuração atômica em que foi gerado. Para que o pseudopotencial possa ser aplicado em diferentes meios é necessário calcular o pseudopotencial iônico, que pode ser obtido subtraindo os termos de *Hartree* e de troca e correlação devido à valência, ou seja:

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_{bl,l}^{PS}(r) - V_H^{PS}(r) - V_{xc}^{PS}(r). \quad (2.98)$$

O pseudopotencial iônico na expressão (2.98) pode ainda ser separado em uma contribuição local e em uma contribuição semilocal:

$$\hat{V}_{ion}^{PS}(r) = V_{ion,local}^{PS}(r) + \sum_l V_{semilocal,l}^{PS}(r) \hat{P}_l, \quad (2.99)$$

onde  $V_{ion,local}^{PS}(r)$  é o potencial local,  $\hat{P}_l$  é o operador de projeção da componente de momento angular da pseudofunção de onda e  $V_{semilocal,l}^{PS}(r)$  é o potencial não local (semilocal)

---

<sup>2</sup>A transferibilidade de um pseudopotencial significa que ele pode ser usado em diferentes ambientes (atômico, molecular, etc...) sem precisar de ajustes.

para a componente  $l$  do momento angular, dado por:

$$V_{semilocal,l}^{PS}(r) = V_{ion,l}^{PS}(r) - V_{ion,local}^{PS}(r). \quad (2.100)$$

O potencial semilocal na expressão (2.100) pode ser transformado em uma forma não local usando o procedimento de Kleinman e Bylander de 1982 (KLEINMAN; BYLANDER, 1982):

$$V_{nlocal,l}^{KB}(r) = \frac{|V_{nlocal,l}(r)\phi_l^{PS,0} \rangle \langle \phi_l^{PS,0} V_{nlocal,l}(r)|}{\langle \phi_l^{PS,0} | V_{nlocal,l}(r) | \phi_l^{PS,0} \rangle}, \quad (2.101)$$

onde  $V_{nlocal,l}(r)$  é o potencial semilocal da equação (2.100) e  $\phi_l^{PS,0}$  é a pseudofunção de onda atômica, incluindo a componente do momento angular para a qual o pseudopotencial foi calculado. Essa separação do pseudopotencial em parte local e não local aumenta a eficiência dos cálculos que utilizam pseudopotenciais, melhorando a convergência e reduzindo o tempo computacional.

### 2.6.2 Pseudopotencial de Troullier-Martins

Os pseudopotenciais de norma conservada fazem parte dos enfoques mais utilizados nos cálculos com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Entre os pseudopotenciais de norma conservada destacamos a formulação de Troullier-Martins (T-M) de 1991 (TROULLIER; MARTINS, 1991), que foi a escolhida para este trabalho. O pseudopotencial de Troullier-Martins é uma generalização do procedimento de Kerker de 1980 (KERKER, 1980), no qual podemos gerar e parametrizar pseudopotenciais de norma conservada. Este pseudopotencial é um exemplo de pseudopotencial suave e garante uma rápida convergência nas propriedades do sistema, com respeito ao número de funções base. O primeiro procedimento é fazer com que a pseudofunção de onda dentro do raio de corte,  $r_c$ , seja uma função analítica, que comporta-se como  $r^l$  para  $r$  pequeno e não contenha nodos. A pseudofunção de onda é escrita como:

$$R_l^{PS}(r) = \begin{cases} R_l^{AE}, & \text{se } r \geq r_c \\ r^l e^{p(r)}, & \text{se } r \leq r_c, \end{cases}$$

onde  $p(r)$  é um polinômio de orden  $n=4$ , dado por:

$$p(r) = c_o + \sum_{i=2}^n c_i r^i. \quad (2.102)$$

O coeficiente  $c_1$  é omitido para evitar a singularidade do pseudopotencial blindado em  $r = 0$ . Os demais coeficientes são determinados a partir da imposição da condição de conservação de carga dentro do raio de corte, da continuidade da função de onda e das suas derivadas no raio de corte.

O pseudopotencial blindado é obtido pela inversão da equação radial de Schrödinger:

$$V_{blindado,l}^{PS}(r) = \begin{cases} V^{AE}(r), & \text{se } r \geq r_c \\ \epsilon_l + \frac{l+1}{r} \frac{p'(r)}{2} + \frac{p'(r)+[p'(r)]^2}{2}, & \text{se } r \leq r_c. \end{cases}$$

Usando esse procedimento, obtemos uma pseudofunção de onda  $[R_l^{PS}(r)]$  e um pseudopotencial blindado ( $V_{blindado,l}$ ) como funções analíticas dentro do raio de corte,  $r_c$ . O pseudopotencial de Troullier-Martins ganhou suavidade em relação ao de Kerker, devido ao aumento da ordem  $n$  do polinômio  $p(r)$  ( $n = 6$  em  $r^2$ ), sem aumentar o raio de corte. Logo, Troullier-Martins aumentaram o grau do polinômio descrito pela equação (2.102) e mantiveram apenas os expoentes pares:

$$p(r) = c_0 + c_2r^2 + c_4r^4 + c_6r^6 + c_8r^8 + c_{10}r^{10} + c_{12}r^{12}. \quad (2.103)$$

Logo, escolhido o tipo de pseudopotencial que irá ser utilizado, os parâmetros que devem ser ajustados são os raios de corte,  $r_c$ , para cada orbital de valência do elemento em questão e a escolha das funções base, para expandir os orbitais de Kohn-Sham.

## 2.7 Funções Base

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) juntamente com a aproximação de Born-Oppenheimer permitem descrever as propriedades de sistemas multieletrônicos. Um importante avanço na aplicação da DFT foi feito por Kohn e Sham (1965) usando o método auto-consistente para solucionar a equação (2.72) e obter as auto-funções  $\phi_i$  (orbitais de Kohn-Sham) e as auto-energias  $\epsilon_i$  (autovalores de Kohn-Sham). Porém, para solucionar a equação (2.72) e obter as auto-funções  $\phi_i$ , é conveniente o uso de funções base para expandir essas auto-funções.

O código computacional SIESTA utiliza bases localizadas construídas como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO - *Linear Combination of Atomic Orbitals*), as quais possuem dois parâmetros importantes: o número de orbitais por átomo e o alcance

desses orbitais, dado pelo raio de corte ( $R_c$ ). Este confinamento dos orbitais (orbitais de Kohn-Sham) em um raio de corte, traz uma grande simplificação na complexidade existente na descrição do material, pois o número de elementos das matrizes de sobreposição (*overlap*, originalmente do inglês) e do Hamiltoniano são diminuídos, ou seja, apresentam muitos termos nulos.

No método de Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO), a função de onda de um elétron é escrita como uma combinação linear de orbitais atômicos:

$$\phi_{i,\vec{k}} = \sum_n c_n(\vec{k}) \phi_{n,\vec{k}}(\vec{k}), \quad (2.104)$$

onde  $\phi_n$  são os orbitais atômicos.

Um orbital atômico é definido como sendo o produto de um harmônico esférico e uma função radial, ou seja:

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.105)$$

onde  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  são os harmônicos esféricos e  $R_{nl}(r)$  é a parte radial do orbital atômico.

O código computacional SIESTA utiliza orbitais atômicos numéricos (NAO - *Numerical Atomic Orbitals*) (JUNQUERA et al., 2001) onde a parte radial de cada orbital atômico pode ser descrita por mais de uma função para cada orbital com diferente momento angular.

De acordo com o número de funções radiais usadas para cada componente do momento angular, temos funções de base que vão desde uma base simples até uma base mais completa. Caso utilizamos apenas uma função numérica para descrever a parte radial do orbital, chamamos de base mínima ou *single* -  $\zeta$  (SZ). Uma melhor descrição radial pode ser obtida pela adição de uma segunda função para o mesmo orbital. Chamamos essa base de *double* -  $\zeta$  (DZ). A inclusão de uma terceira função ou mais para descrevermos a parte radial, originará a base *triple* -  $\zeta$  (TZ) ou *multiple* -  $\zeta$  (MZ), respectivamente.

No esquema proposto por Sankey e Niklewski de 1999 (SANKEY; NIKLEWSKI, 1999), a base mínima ou *single* -  $\zeta$  (SZ) é obtida a partir das pseudofunções de onda que são soluções de:

$$\left( -\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{PS} \right) \phi_l(r) = (\epsilon_l + \delta\epsilon_l) \phi_l(r). \quad (2.106)$$

A base é construída a partir de um conjunto de funções  $\phi_l(r)$  tomadas na região de um raio  $r = 0$  até um raio de corte  $R_c$ , definido como o ponto onde ocorre o primeiro

nodo da função. O  $\delta\epsilon_l$  é o incremento em energia (*energy shift*) que sofre o orbital, devido ao seu confinamento dentro de uma região no raio de corte. O parâmetro  $\delta\epsilon_l$  define o raio de corte da base. O uso deste parâmetro tem como principal vantagem o fato de que todos os raios de corte podem ser definidos ao mesmo tempo e de uma forma balanceada.

Partindo de uma base *single* -  $\zeta$ , podemos obter uma melhor descrição da parte radial adicionando uma segunda função para cada orbital. Um esquema proposto para gerarmos essas segundas funções é o esquema de desdobramento da valência (*split valence*), comum na química quântica. Nesse contexto, a segunda  $\zeta$  é construída a partir de uma função tipo  $r^l(a - br^2)$ , definida na região  $r < r_c^{DZ}$  e a cauda desta segue o mesmo comportamento da  $\zeta$  original para a região  $r > r_c^{DZ}$ , ou seja:

$$\phi_l^{2\zeta}(r) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2), & \text{se } r < r_c^{DZ} \\ \phi_l^{1\zeta}(r), & \text{se } r \geq r_c^{DZ}, \end{cases}$$

onde  $a_l$  e  $b_l$  são determinados de forma a garantir a continuidade da função e da sua derivada em  $r_c^{DZ}$ . A segunda função  $\zeta$  é definida como  $\phi_l^{2\zeta}(r) - \phi_l^{1\zeta}(r)$ .

Uma melhor flexibilização angular pode ser obtida adicionando uma outra função envolvendo camadas de momentos angulares maiores em uma unidade que a do mais alto estado ocupado para os átomos. Estas funções são chamadas de funções de polarização. Deste modo, funções de base polarizadas são construídas como *single*- $\zeta$  *polarized* (SZP) e *double*- $\zeta$  *polarized* (DZP). Neste trabalho utilizamos como base a função *double*- $\zeta$  com uma função de polarização (DZP).

## 2.8 Código Computacional SIESTA

O código computacional SIESTA (*Spanish Initiative for the Electronic Simulations of Thousand of Atoms*) (SOLER et al., 2002) é utilizado para a realização de cálculos de estrutura eletrônica de sólidos e moléculas. É um código totalmente auto-consistente baseado na Teoria do Funcional da Densidade que resolve a equação de Kohn-Sham de forma auto-consistente utilizando GGA ou LDA para o funcional  $E_{xc}[\rho]$ ; onde os elétrons de caroço são substituídos por pseudopotenciais de norma conservada; e usando o método de combinação linear de orbitais atômicos numéricos (LCAO).

Conforme as equações (2.70) e (2.72), o Hamiltoniano de Kohn-Sham é dado por:

$$\hat{H}^{KS} = \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{ion}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V^{xc}[\vec{r}, \rho] \right]. \quad (2.107)$$

Considerando para o potencial  $\hat{V}_{ion}(\vec{r})$ , a separação em potenciais locais (longo alcance) e em potenciais não locais (curto alcance) segundo o esquema de Kleiman e Bylander (KLEINMAN; BYLANDER, 1982), temos:

$$\hat{H} = \left[ \hat{T} + \sum_I V_I^{local}(\vec{r}) + \sum_I \hat{V}_I^{KB}(\vec{r}) + V^H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}) \right], \quad (2.108)$$

onde  $I$  é o índice atômico,  $\hat{T} = -\frac{1}{2}\nabla^2$  é a energia cinética,  $\sum_I V_I^{local}(\vec{r})$  e  $\sum_I \hat{V}_I^{KB}(\vec{r})$  são as contribuições local e não local do pseudopotencial do átomo  $I$ ,  $V^H(\vec{r})$  é o potencial de *Hartree* e  $V^{xc}(\vec{r})$  é o potencial de troca e correlação.

A parte local do pseudopotencial,  $V_I^{local}(\vec{r})$  é um operador de longo alcance que além do raio de corte do pseudopotencial, possui a forma  $-\frac{Z}{r}$ , onde  $Z$  é a carga efetiva do pseudo-íon (carga atômica menos a carga dos elétrons de caroço). Para eliminar esse longo alcance de  $V_I^{local}(\vec{r})$  e manter o confinamento dos orbitais de base sem divergências no raio de corte, substitui-se o  $V_I^{local}(\vec{r})$  pelo potencial do átomo neutro,  $V_I^N(\vec{r})$ , que é dado por:

$$V_I^N = V_I^{local} + V_I^{atom}, \quad (2.109)$$

onde  $V_I^{atom}$  representa o potencial criado por uma densidade atômica  $\rho_I^{atom}$ . Logo, a expressão em (2.108) é dada por:

$$\hat{H} = \left[ \hat{T} + \sum_I \left( V_I^N(\vec{r}) - V_I^{atom}(\vec{r}) \right) + \sum_I \hat{V}_I^{KB}(\vec{r}) + V^H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}) \right]. \quad (2.110)$$

Este procedimento blinda  $V_I^{local}$  pela simples adição de carga até obter o átomo neutro, o que mantém  $V_I^N$  localizado. Porém, é necessário compensar essa adição de carga ao sistema e isso é feito alterando o termo de *Hartree* do sistema. Para isso, a densidade eletrônica obtida do método auto-consistente é separada em duas contribuições: uma soma das densidades atômicas (considerando átomos isolados) ( $\sum_I \rho_I^{atom}$ ) e uma densidade de deformação ( $\delta\rho$ ) que leva em conta a informação da redistribuição de carga devido às ligações químicas, ou seja:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_I \rho_I^{atom} + \delta\rho(\vec{r}). \quad (2.111)$$

Alterando o potencial de *Hartree* decompondo da mesma maneira, temos:

$$V^H(\vec{r}) = V_I^{atom}(\vec{r}) + \delta V^H(\vec{r}). \quad (2.112)$$



Substituindo a expressão em (2.112) na expressão (2.110), o Hamiltoniano é escrito da seguinte maneira:

$$\hat{H} = \left[ \underbrace{\hat{T} + \sum_I \hat{V}_I^{KB}(\vec{r})}_k + \underbrace{\sum_I V_I^N(\vec{r}) + \delta V^H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r})}_r \right] \quad (2.113)$$

O Hamiltoniano na expressão (2.113) é o Hamiltoniano eletrônico que é resolvido usando o código computacional SIESTA. O potencial de *Hartree* que foi alterado,  $\delta V^H(\vec{r})$  é um potencial menor que o potencial  $V^H(\vec{r})$ . As matrizes de *overlap* e os dois primeiros termos do Hamiltoniano em (2.113) envolvem integrais de dois centros dos orbitais atômicos da base e são calculados no espaço recíproco e tabuladas como uma função das distâncias interatômicas. Os outros termos são calculados usando uma malha (*grid*) tridimensional para a descrição do espaço real. O terceiro termo é uma soma dos potenciais dos átomos neutros que são potenciais locais e esféricos que são tabulados em função das distâncias interatômicas. Os dois últimos termos dependem da densidade de carga no espaço real e portanto são calculados no espaço real.

O código computacional SIESTA resolve o Hamiltoniano eletrônico em (2.113) construindo as matrizes hamiltonianas e de sobreposição e com isso, a solução auto-consistente das equações de Kohn-Sham (2.70 e 2.72) produzem as funções  $\phi_i$  (orbitais de Kohn-Sham) e as auto-energias  $\epsilon_i$  (autovalores de Kohn-Sham). Com os orbitais de Kohn-Sham  $\phi_i$ , a densidade eletrônica do sistema é obtida através da expressão (2.73). Uma vez obtida a densidade eletrônica, podemos usar esta densidade (convergida) para analisar as forças sobre os átomos. Isso é feito usando o procedimento de Hellmann-Feynman (HELLMANN, 1937; FEYNMAN, 1939). Se as forças sobre os átomos forem pequenas dentro de um critério de convergência (menores que 0,05 eV/Å) consideramos que o sistema está em equilíbrio. Com isso, encontraremos a energia do estado fundamental  $E_o$  que é mínima para densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho_o$ .

Concluindo, as propriedades fundamentais de sistemas multieletrônicos podem ser obtidas usando a Teoria do Funcional da Densidade, implementada no código computacional SIESTA que resolve as equações de Kohn-Sham de forma auto-consistente.

No próximo capítulo, apresentaremos os resultados obtidos utilizando a metodologia que foi apresentada neste capítulo.

## RESULTADOS

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos com cálculos de primeiros princípios sobre as propriedades eletrônicas e estruturais dos nanotubos de  $\text{BC}_2\text{N}$  e a sua interação com oxigênio atômico e molecular. A interação com oxigênio atômico foi investigada através de defeitos de oxigênio substitucional e oxigênio intersticial em nanotubos de  $\text{BC}_2\text{N}$  do tipo II com duas quiralidades diferentes: *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0). A interação de oxigênio molecular foi investigada através da adsorção de uma molécula de  $\text{O}_2$  na superfície interna e externa de um nanotubo de  $\text{BC}_2\text{N}$  *armchair* (3,3) do tipo II.

Os cálculos de primeiros princípios foram realizados dentro do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com as equações de Kohn-Sham resolvidas de forma auto-consistente usando o código computacional SIESTA. O funcional energia de troca e correlação ( $E_{xc}$ ) foi aproximado utilizando a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA). A base empregada foi construída como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), onde usamos como base duas funções gaussianas (*double- $\zeta$* ) com a adição de uma função de polarização constituindo a base DZP. Esta base possui um alcance finito que é dado de forma única para todos os componentes da base através do parâmetro  $\delta\epsilon_l$ , que é o incremento em energia (*energy shift*) que sofre o orbital. Para o nosso trabalho foi usado um *energy shift* de 0,10 eV. A densidade eletrônica foi calculada numa malha (*grid*) tridimensional no espaço real, cuja densidade de pontos é dada pelo parâmetro chamado de energia de corte (*meshcutoff*), para o qual usamos 100 Ry. A interação elétron-carço foi descrita pelo pseudopotencial não-local de norma conservada de Troullier-Martins com o uso dos projetores de Kleinman e Bylander. A relaxação da

geometria foi obtida através do cálculo das forças sobre os átomos através do teorema de Hellmann-Feynman e foram otimizadas considerando que as forças em cada coordenada atômica fossem menores que  $0,05 \text{ eV}/\text{Å}$ . Para representarmos as médias na zona de Brillouin de funções periódicas utilizamos dois pontos  $\vec{k}$  que são gerados através do esquema de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976).

Para um maior entendimento dos nossos resultados, apresentaremos as propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos de  $\text{BC}_2\text{N}$ . Posteriormente, apresentaremos os resultados para a interação de oxigênio atômico e molecular com os nanotubos de  $\text{BC}_2\text{N}$ .

### 3.1 Nanotubos de $\text{BC}_2\text{N}$

Os nanotubos formados por átomos de boro, carbono e nitrogênio são conhecidos na literatura como nanotubos do tipo  $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$ , onde  $x$ ,  $y$  e  $z$  indicam a estequiometria do sistema. A estequiometria considerada mais estável para os nanotubos de  $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$  é a estequiometria no qual temos  $x=1$ ,  $y=2$  e  $z=1$ , ou seja,  $\text{BC}_2\text{N}$ .

Para a realização dos nossos cálculos utilizamos dois nanotubos de  $\text{BC}_2\text{N}$  do tipo II com duas quiralidades diferentes: *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0). A geometria destes nanotubos é representada na figura 3.1. O nanotubo (3,3) possui um diâmetro de  $8,32 \text{ Å}$  e o nanotubo (5,0) possui um diâmetro de  $8,15 \text{ Å}$ . A célula primitiva do nanotubo (3,3) possui 48 átomos e a do nanotubo (5,0) possui 80 átomos. No método de supercélula usamos três células primitivas para o nanotubo (3,3) e duas células primitivas para o nanotubo (5,0), obtendo células unitárias contendo 144 e 160 átomos, respectivamente. Para ambos os nanotubos usamos condições periódicas de contorno, sendo que para o nanotubo (3,3) usamos uma célula unitária ampliada possuindo um comprimento de  $13,7 \text{ Å}$  na direção do eixo do nanotubo (eixo  $z$ ) e  $15 \text{ Å}$  de separação lateral entre os centros dos nanotubos (eixos  $x$  e  $y$ ) e para o nanotubo (5,0) usamos uma célula unitária ampliada possuindo um comprimento de  $15,6 \text{ Å}$  na direção do eixo do nanotubo (eixo  $z$ ) e  $17 \text{ Å}$  de separação lateral entre os centros dos nanotubos (eixos  $x$  e  $y$ ). A escolha de uma célula unitária grande é devido ao fato de que queremos evitar possíveis interações entre os defeitos nos nanotubos de  $\text{BC}_2\text{N}$ .

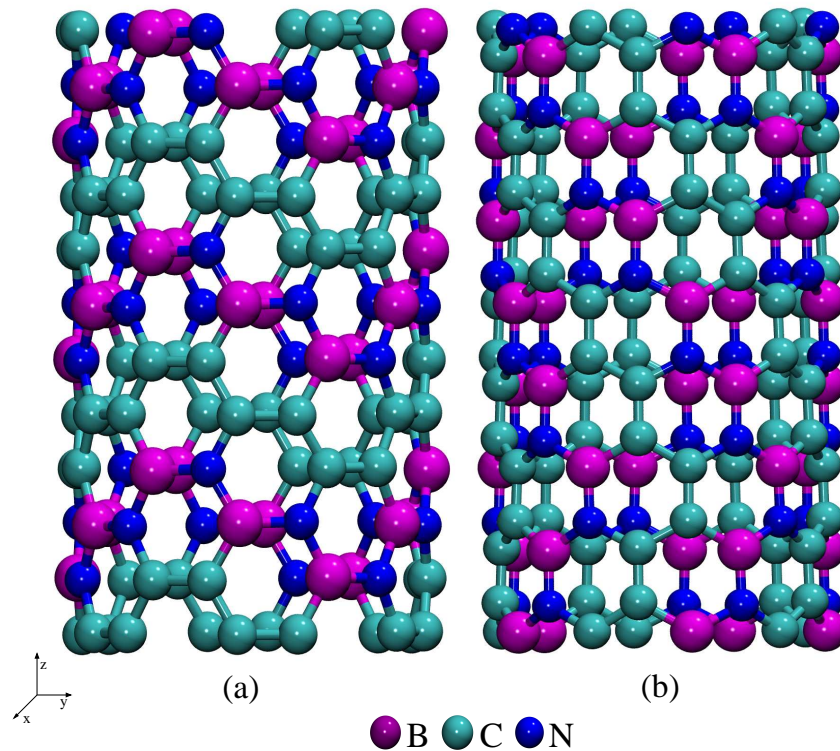


Figura 3.1: Geometria dos nanotubos de  $BC_2N$  do tipo II: (a) nanotubo *armchair* (3,3) com 144 átomos e em (b) nanotubo *zigzag* (5,0) com 160 átomos.

As distâncias de ligação aproximadas entre os átomos de boro, carbono e nitrogênio obtidas para os nanotubos de  $BC_2N$  *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0) otimizados são dadas na tabela 3.1. Para comparação, mostramos os valores obtidos para essas distâncias de ligação na folha de  $BC_2N$  (ROSSATO, 2009). Como podemos observar, os valores obtidos para os nanotubos são muito próximos da folha de  $BC_2N$ , mostrando que o efeito de curvatura é pequeno. Como os átomos de boro, carbono e nitrogênio pertencem a famílias próximas na tabela periódica (13, 14 e 15, respectivamente), seus raios covalentes são similares, onde  $r_C=0,76 \text{ \AA}$  ( $sp^3$ ),  $r_C=0,73 \text{ \AA}$  ( $sp^2$ ),  $r_C=0,69 \text{ \AA}$  ( $sp$ ) para o carbono;  $r_B=0,84 \text{ \AA}$  para o boro e  $r_N=0,71 \text{ \AA}$  para o nitrogênio (CORDERO et al., 2008).

Para analisar as propriedades eletrônicas dos nanotubos de  $BC_2N$  *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0) construímos as estruturas eletrônicas de bandas desses nanotubos. Na figura 3.2 (a) e (b) apresentamos as estruturas de bandas dos nanotubos de  $BC_2N$  para o caso em que usamos uma célula unitária convencional e na figura 3.2 (c) e (d), para o caso em que usamos o método de supercélula. Analisando a figura 3.2 (c) e (d), observamos que a estrutura de bandas dos nanotubos (3,3) e (5,0) apresentam características semicondutoras com um *gap* de energia direto de 1,11 eV no ponto  $\Gamma$  ( $\vec{k}=0$ ) para o (3,3) e com um *gap*

de energia direto de 1,07 eV no ponto  $\Gamma$  para o (5,0).

Tabela 3.1: Distâncias de ligação para os átomos de boro, carbono e nitrogênio obtidas para a folha de  $\text{BC}_2\text{N}$ , para o nanotubo *armchair* (3,3) e para o nanotubo *zigzag* (5,0).

Ligação	Distâncias de ligação (Å)		
	Folha de $\text{BC}_2\text{N}$	Nanotubo de $\text{BC}_2\text{N}$ (3,3)	Nanotubo de $\text{BC}_2\text{N}$ (5,0)
B-N	1,45	1,46	1,43
C-B	1,53	1,54	1,53
C-C	1,44	1,44	1,41
C-N	1,40	1,41	1,39

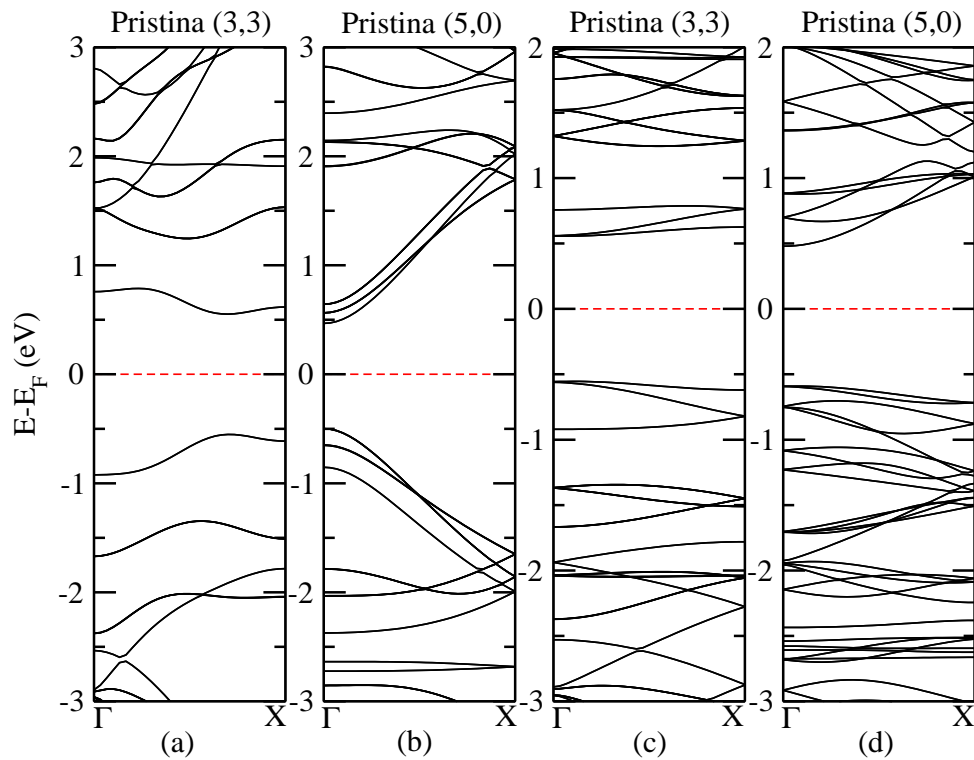


Figura 3.2: Estrutura eletrônica de bandas para os nanotubos de  $\text{BC}_2\text{N}$  do tipo II usando uma célula unitária convencional: (a) *armchair* (3,3) e (b) *zigzag* (5,0); e usando o método de supercélula: (c) *armchair* (3,3) e (d) *zigzag* (5,0). A linha tracejada em vermelho indica o nível de Fermi. O nível de Fermi foi tomado como referência para o zero de energia.

No caso de uma célula unitária convencional temos um dobramento na zona de Brillouin e outros pontos ao longo da direção  $\overline{\Gamma X}$  poderão estar localizados no ponto

$\Gamma$ , fazendo com que o mínimo da banda de condução na célula unitária convencional não esteja localizado no ponto  $\Gamma$ . Analisando a figura 3.2 (a) e (b) observamos que as estruturas de bandas apresentam características semicondutoras com um *gap* de energia direto de 1,10 eV para o (3,3) e com um *gap* de energia direto de 0,96 eV no ponto  $\Gamma$  para o (5,0). Estes valores de *gaps* de energia estão de acordo com os valores encontrados por Yu e colaboradores (YU et al., 2000) que obtiveram um *gap* de energia experimental de 1,0 eV para os nanotubos do tipo  $B_xC_yN_z$ .

Para analisarmos as contribuições dos átomos para o topo da banda de valência (HOMO - *Highest Occupied Molecular Orbital*) e para o fundo da banda de condução (LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) da estrutura eletrônica de bandas dos nanotubos de  $BC_2N$  calculamos a densidade de estados total (DOS) e projetamos a densidade de estados total em cada um dos átomos (PDOS). A figura 3.3 apresenta os resultados obtidos para as densidades de estados totais para os nanotubos (3,3) e (5,0).

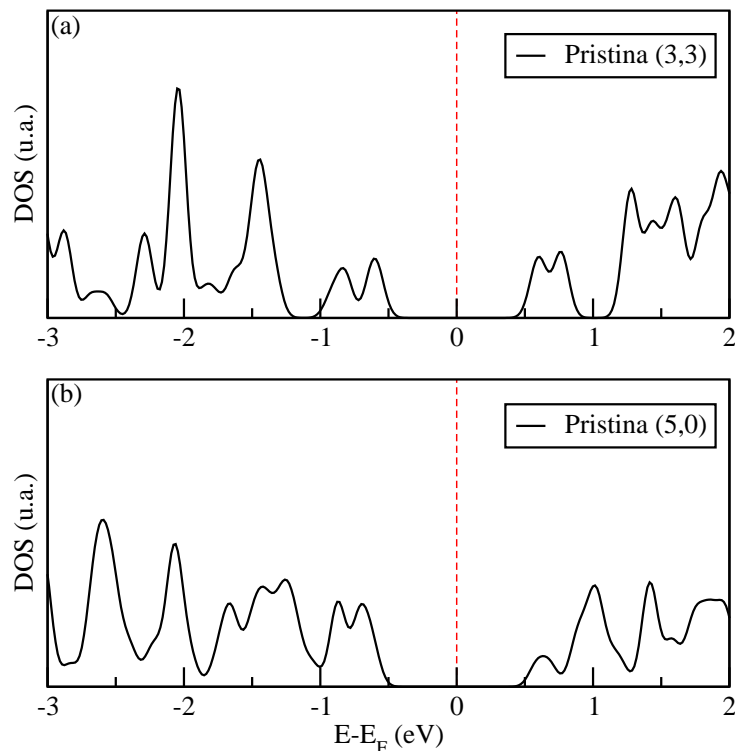


Figura 3.3: Densidades de estados totais (DOS) para os nanotubos de  $BC_2N$ : (a) *armchair* (3,3) e (b) *zigzag* (5,0).

Analisando a figura 3.4, que apresenta os resultados obtidos para as densidades de estados projetadas (PDOS) em cada um dos átomos para os nanotubos (3,3) e (5,0),

observamos que a maior contribuição para o topo da banda de valência é devido aos orbitais  $2p$  dos átomos de carbono  $C_I$ , que são os átomos de carbono que estão ligados a dois átomos de carbono e a um átomo de boro. Para o fundo da banda de condução, a maior contribuição é devido aos orbitais  $2p$  dos átomos de carbono  $C_{II}$ , que são os átomos de carbono que estão ligados a dois átomos de carbono e a um átomo de nitrogênio. Uma análise similar é realizada construindo as isosuperfícies para as densidades de cargas para o topo da banda de valência e para o fundo da banda de condução da estrutura de bandas. Estas isosuperfícies apresentam resultados similares aos apresentados pela densidade de estados projetada (PDOS).

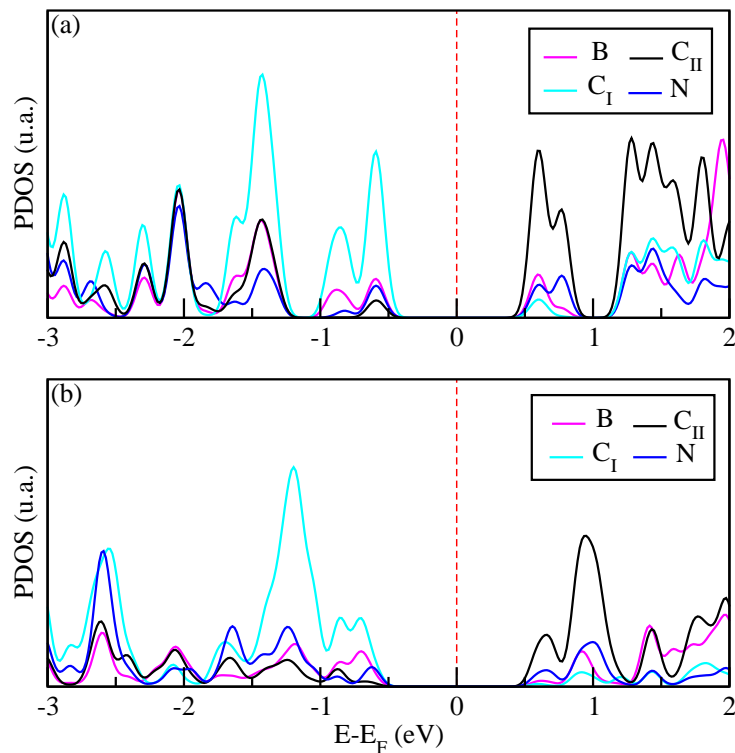


Figura 3.4: Densidades de estados projetadas (PDOS) para os nanotubos de  $BC_2N$ : (a) *armchair* (3,3) e (b) *zigzag* (5,0).

Uma vez determinada as principais propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos de  $BC_2N$  *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0) do tipo II, apresentaremos os resultados obtidos para a interação desses nanotubos com oxigênio atômico através de dois tipos de defeitos: oxigênio substitucional e oxigênio intersticial. Para a análise desses defeitos nos nanotubos de  $BC_2N$  consideramos que um único átomo de oxigênio é adsorvido por célula unitária, o que significa que estamos analisando um nanotubo infinito com densidade



linear de átomos de oxigênio. A densidade de átomos de oxigênio no nanotubo (3,3) e no nanotubo (5,0) são de aproximadamente 0,07 e 0,06 átomos/Å, respectivamente.

### 3.2 Defeito de oxigênio substitucional em nanotubos de BC<sub>2</sub>N

O defeito de oxigênio substitucional consiste na substituição de um átomo (boro, carbono e nitrogênio) da rede dos nanotubos de BC<sub>2</sub>N *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0) por um átomo de oxigênio. Esse defeito foi investigado para quatro sítios substitucionais: oxigênio no sítio do boro ( $O_B$ ), oxigênio no sítio do carbono  $C_I$  ( $O_{CI}$ ), oxigênio no sítio do carbono  $C_{II}$  ( $O_{CII}$ ) e oxigênio no sítio do nitrogênio ( $O_N$ ), considerando somente o estado de carga neutro.

(i) Oxigênio no sítio do boro: inicialmente o átomo de boro faz ligações com dois átomos de nitrogênio e um átomo de carbono. Quando o átomo de oxigênio é introduzido no lugar do átomo de boro, a geometria local é bastante modificada para ambos os nanotubos de BC<sub>2</sub>N (3,3) e (5,0). Para o nanotubo (3,3), o átomo de oxigênio rompe as duas ligações com os átomos de nitrogênio (que definimos como  $N_1$  e  $N_2$ ) e permanece somente ligado ao átomo de carbono, ficando mono-coordenado, conforme mostra a figura 3.5 (b). A ligação C-O apresenta características de ligação dupla. O átomo de oxigênio mono-coordenado e o átomo de nitrogênio  $N_1$  bi-coordenado deslocam-se radialmente para fora do nanotubo e esses deslocamentos são de 1,45 Å para o oxigênio e 0,28 Å para o nitrogênio  $N_1$ . Para o nanotubo (5,0), o oxigênio rompe uma ligação com um átomo de nitrogênio, ficando bi-coordenado. A ligação C-O apresenta características de ligação simples. O átomo de oxigênio e o átomo de nitrogênio  $N_1$  bi-coordenados deslocam-se radialmente para fora do nanotubo e esses deslocamentos são de 0,65 Å e 0,85 Å, respectivamente.

(ii) Oxigênio no sítio do carbono  $C_I$ : inicialmente o átomo de carbono  $C_I$  faz ligações com dois átomos de carbono  $C_{II}$  e um átomo de boro. Quando o átomo de oxigênio é introduzido no lugar do átomo de carbono  $C_I$ , para ambos os nanotubos de BC<sub>2</sub>N, o oxigênio rompe uma ligação com um dos átomos de carbono  $C_{II}$  (que definimos como  $C_1$ ), ficando bi-coordenado. Para o nanotubo (3,3), o átomo de oxigênio bi-coordenado e o átomo de carbono  $C_1$  bi-coordenado deslocam-se radialmente para fora do nanotubo, sendo esses deslocamentos de 0,43 Å para o oxigênio e 0,45 Å para o carbono. Para o



nanotubo (5,0), o átomo de carbono  $C_1$  bi-coordenado desloca-se radialmente para fora do nanotubo, sendo esse deslocamento de 0,78 Å. A ligação  $C_2$ -O apresenta características de ligação simples. A configuração local otimizada para o defeito de  $O_{CI}$  no nanotubo (3,3) é mostrada na figura 3.5 (d).

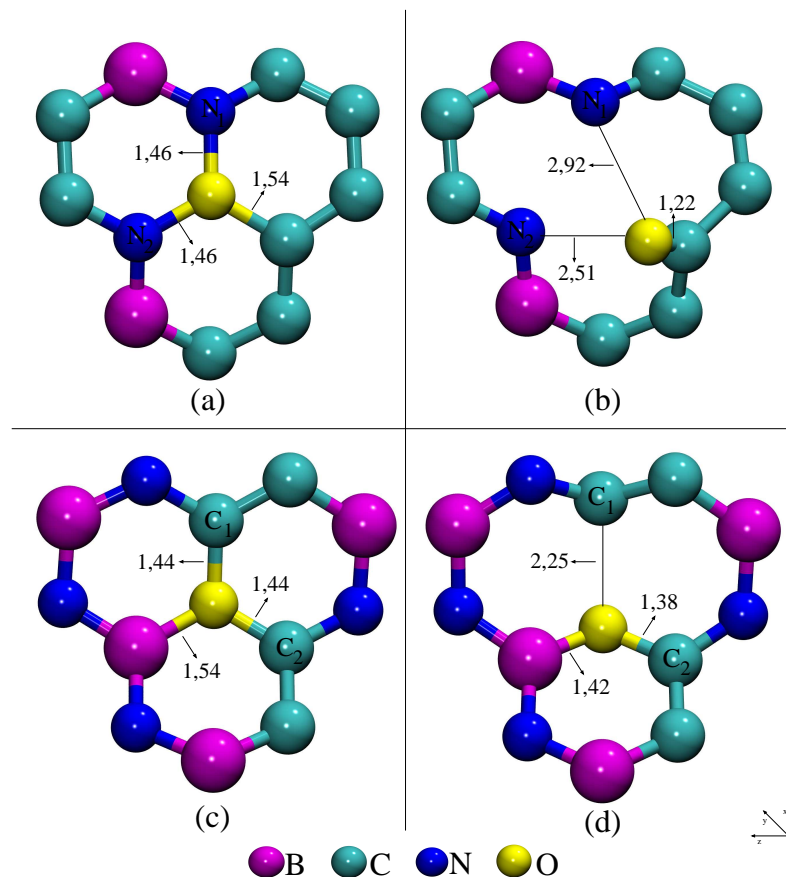


Figura 3.5: Configuração local não otimizada e otimizada contendo 13 átomos para o defeito de oxigênio substitucional no sítio do boro [(a) e (b)] e substitucional no sítio do carbono  $C_I$  [(c) e (d)] no nanotubo de  $BC_2N$  *armchair* (3,3). As distâncias de ligação entre os átomos são dadas em Å.

(iii) Oxigênio no sítio do carbono  $C_{II}$ : inicialmente o átomo de carbono  $C_{II}$  faz ligações com dois átomos de carbono e um átomo de nitrogênio. Quando o átomo de carbono  $C_{II}$  é substituído por um átomo de oxigênio, para ambos os nanotubos de  $BC_2N$ , o oxigênio rompe uma ligação com o átomo de nitrogênio ( $N_1$ ), ficando bi-coordenado, conforme mostra a figura 3.6 (b) para o nanotubo (3,3). Os átomos de oxigênio e de nitrogênio  $N_1$  bi-coordenados deslocam-se radialmente para fora do nanotubo. Para o nanotubo (3,3), esses deslocamentos são de 0,31 Å para o átomo de oxigênio e de 0,43 Å para o átomo de nitrogênio  $N_1$ . Para o nanotubo (5,0), os deslocamentos dos átomos

de oxigênio e de nitrogênio  $N_1$  são de 0,28 Å e 0,68 Å, respectivamente. As ligações  $C_1$ -O e  $C_2$ -O apresentam características de ligações simples.

(iv) Oxigênio no sítio do nitrogênio: inicialmente o átomo de nitrogênio faz ligações com dois átomos de boro e um átomo de carbono. Quando o átomo de nitrogênio é substituído por um átomo de oxigênio, a configuração local permanece praticamente inalterada, para ambos os nanotubos de  $BC_2N$ . As distâncias de ligação  $B_1$ -O,  $B_2$ -O e C-O aumentam, conforme mostra a figura 3.6 (c) e (d) para o defeito de  $O_N$  no nanotubo (3,3).

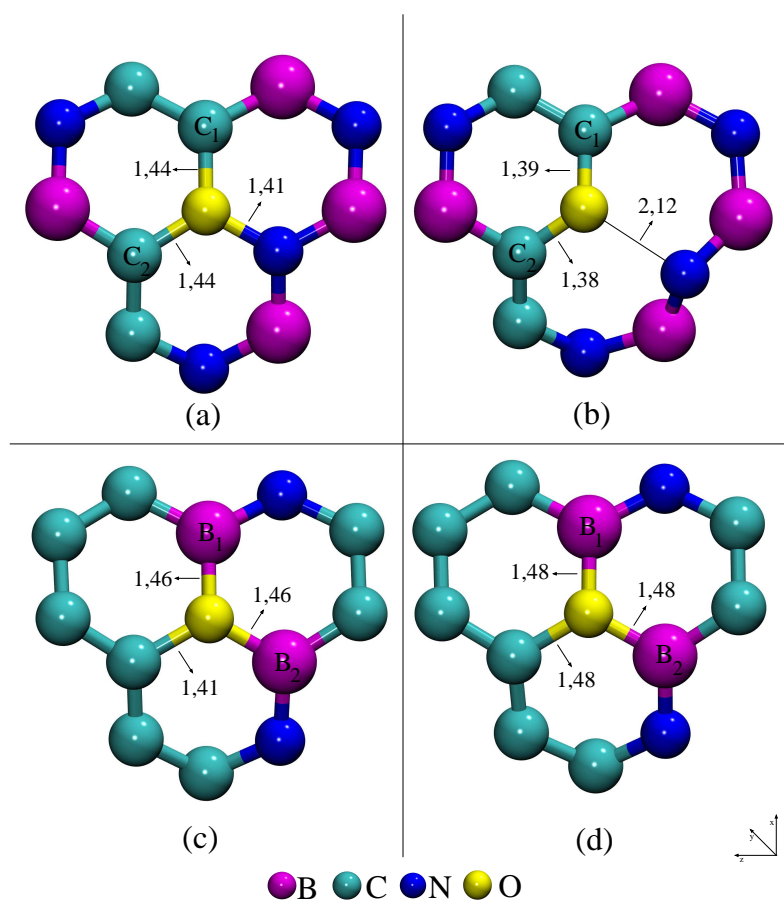


Figura 3.6: Configuração local não otimizada e otimizada contendo 13 átomos para o defeito de oxigênio substitucional no sítio do carbono  $C_{II}$  [(a) e (b)] e substitucional no sítio do nitrogênio [(c) e (d)] no nanotubo de  $BC_2N$  *armchair* (3,3). As distâncias de ligação entre os átomos são dadas em Å.

As distâncias de ligação otimizadas e não otimizadas entre os átomos de boro, carbono, nitrogênio e oxigênio para os quatro sítios substitucionais estão resumidas na tabela 3.2.

Analisando as configurações locais otimizadas dos quatro sítios substitucionais para o átomo de oxigênio, observamos que nos sítios  $O_B$ ,  $O_{CI}$  e  $O_{CII}$ , a substituição de oxigênio

no lugar do boro ou no lugar do carbono causa o rompimento de algumas ligações entre os átomos nas proximidades do sítio onde se encontra a oxidação, modificando a configuração local. Nesses sítios, o átomo de oxigênio desloca-se radialmente para fora do nanotubo e esse deslocamento varia de 0,28 Å a 1,45 Å. Comparando a configuração local não otimizada com a configuração otimizada, observamos que o oxigênio no sítio do nitrogênio apresenta a configuração local menos modificada, ou seja, o átomo de oxigênio mostra preferência para ser introduzido no sítio do nitrogênio ( $O_N$ ). Essa preferência pode ser investigada analisando a estabilidade do defeito de oxigênio substitucional em nanotubos de  $BC_2N$ .

Tabela 3.2: Distâncias de ligação otimizadas e não otimizadas entre os átomos para o defeito de oxigênio substitucional em nanotubos de  $BC_2N$  *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0).

Defeito	Ligação	Distâncias de ligação (Å)			
		Nanotubo de $BC_2N$ (3,3)		Nanotubo de $BC_2N$ (5,0)	
		Não otimizada	Otimizada	Não otimizada	Otimizada
$O_B$	$N_1-O$	1,46	2,92	1,46	2,36
	$N_2-O$	1,46	2,51	1,43	1,43
	$C-O$	1,54	1,22	1,53	1,38
$O_{CI}$	$C_1-O$	1,44	2,25	1,41	2,23
	$C_2-O$	1,44	1,38	1,41	1,33
	$B-O$	1,54	1,42	1,53	1,38
$O_{CII}$	$C_1-O$	1,44	1,39	1,41	1,37
	$C_2-O$	1,44	1,38	1,41	1,36
	$N-O$	1,41	2,12	1,39	2,24
$O_N$	$B_1-O$	1,46	1,48	1,43	1,44
	$B_2-O$	1,46	1,48	1,43	1,49
	$C-O$	1,41	1,48	1,39	1,48

### 3.2.1 Estabilidade do defeito de oxigênio substitucional em nanotubos de BC<sub>2</sub>N

Para investigarmos a estabilidade do defeito de oxigênio substitucional em nanotubos de BC<sub>2</sub>N *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0), calculamos as energias de formação ( $E_{form}$ ). Para calcularmos as energias de formação  $E_{form}$  quando o átomo  $X$  (B, C<sub>I</sub>, C<sub>II</sub> e N) é substituído por um átomo de oxigênio ( $O_X$ ), utilizamos a seguinte expressão:

$$E_{form}[O_X] = E_t[NT + O_X] - E_t[NT] - \mu_O + \mu_X, \quad (3.1)$$

onde  $E_t[NT + O_X]$  é a energia total do sistema com o defeito de oxigênio substitucional;  $E_t[NT]$  é a energia total do sistema pristina (sem o defeito de oxigênio substitucional),  $\mu_O$  é o potencial químico do oxigênio e  $\mu_X$  é o potencial químico dos átomos envolvidos no defeito de oxigênio substitucional (B, C e N).

Para definirmos o potencial químico  $\mu_X$  consideramos a energia de Gibbs  $G(T, P, n_X)$  e a derivada em relação as grandezas  $T$ ,  $P$  e  $n_X$ , ou seja,

$$G = G(T, P, n_X) \quad (3.2)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_X} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_X} dP + \sum_X \left(\frac{\partial G}{\partial n_X}\right)_{T, P} dn_X, \quad (3.3)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_X \mu_X dn_X, \quad (3.4)$$

onde

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_X}, \quad (3.5)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_X}, \quad (3.6)$$

$$\mu_X = \left(\frac{\partial G}{\partial n_X}\right)_{T, P}. \quad (3.7)$$

Como no nosso caso, o sistema é relaxado de modo que a pressão seja aproximadamente zero, o termo  $VdP$  é desprezado. Como utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) no ensemble canônico, a temperatura é nula ( $T = 0$ ) e o termo  $SdT$  também é desprezado. Logo, a equação (3.4) fica:

$$dG = \sum_X \mu_X dn_X, \quad (3.8)$$

ou seja,

$$\mu_X = \sum_X \frac{dG}{dn_X}, \quad X = B, C, N. \quad (3.9)$$

O potencial químico  $\mu_X$  é definido como sendo a derivada da energia de Gibbs em relação ao número de partículas. Então, podemos considerar o potencial químico como sendo a energia total por número de partículas na configuração mais estável. Para o boro, carbono, nitrogênio e oxigênio, os potenciais químicos  $\mu_B$ ,  $\mu_C$ ,  $\mu_N$  e  $\mu_O$  são calculados considerando a fase cristalina do boro ( $\alpha$ -B), o grafite, a molécula de  $N_2$  e a molécula de  $O_2$ , respectivamente.

As energias de formação obtidas para os quatro sítios substitucionais encontram-se na tabela 3.3, na qual podemos observar que os valores de energias de formação para os nanotubos de  $BC_2N$  (3,3) e (5,0) são similares.

Tabela 3.3: Energias de formação ( $E_{form}$ ) para o defeito de oxigênio substitucional em nanotubos de  $BC_2N$  *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0).

Energias de formação (eV)		
Defeito	Nanotubo de $BC_2N$ (3,3)	Nanotubo de $BC_2N$ (5,0)
$O_B$	<b>3,92</b>	<b>4,36</b>
$O_{CI}$	1,00	0,73
$O_{CII}$	2,44	1,77
$O_N$	<b>0,93</b>	<b>0,62</b>

Os menores valores de energias de formação são obtidas para o oxigênio no sítio do nitrogênio ( $O_N$ ), para ambos os nanotubos de  $BC_2N$  (3,3) e (5,0). Essa preferência era prevista analisando apenas as configurações locais otimizadas dos quatro sítios substitucionais, sendo que a configuração local do defeito de  $O_N$  é a que apresentou maior estabilidade, ou seja, não observamos o rompimento de ligações e todos os átomos ficaram tri-coordenados. Isso pode ser explicado considerando que o átomo de nitrogênio é o que possui eletronegatividade e número atômico mais próximos ao do oxigênio (eletronegatividade do nitrogênio = 3,0 eV e eletronegatividade do oxigênio = 3,5 eV). Como o oxigênio possui seis elétrons na camada de valência e o nitrogênio possui cinco elétrons na camada de valência, quando o oxigênio é introduzido no sítio do nitrogênio, o oxigênio forma as

mesmas ligações químicas que o nitrogênio inicialmente formava, e o elétron adicional do sistema fica deslocalizado.

Como o oxigênio é um elemento que possui alta eletronegatividade, o oxigênio apresenta preferência em formar ligações com átomos de boro e de carbono, que possuem eletronegatividade baixa em comparação com a do oxigênio (eletronegatividade do boro = 2,0 eV e eletronegatividade do carbono = 2,5 eV), do que com átomos de nitrogênio, que possuem eletronegatividade próxima a do oxigênio. Então, os sítios substitucionais que apresentam átomos de nitrogênio vizinhos ao oxigênio, provavelmente são os sítios menos favoráveis para o defeito de oxigênio substitucional.

Analisando a tabela 3.3, observamos que o sítio que apresenta o maior valor de energia de formação (menos estável) é para o oxigênio no sítio do boro ( $O_B$ ), para ambos os nanotubos. Para o nanotubo de  $BC_2N$  (3,3), o oxigênio liga-se somente ao átomo de carbono deslocando-se radialmente para fora do nanotubo. Para o nanotubo de  $BC_2N$  (5,0), o oxigênio liga-se a um átomo de carbono e a um átomo de nitrogênio ( $N_2$ ) rompendo somente uma ligação com o outro átomo de nitrogênio ( $N_1$ ). Acreditamos que essa diferença nas ligações do defeito de  $O_B$  para os dois nanotubos deve-se ao efeito de curvatura do nanotubo (3,3) que é maior do que no nanotubo (5,0), o que dificulta a formação de ligações no nanotubo (3,3). No nanotubo (5,0), a ligação  $N_2$ -O forma um ângulo em torno de  $60^\circ$  com o eixo do nanotubo, onde o efeito de curvatura é menos relevante e devido a isso, esta ligação não é rompida, enquanto que no nanotubo (3,3), esta ligação é perpendicular ao eixo do nanotubo, onde o efeito de curvatura é maior.

Para o oxigênio no sítio dos carbonos  $C_I$  e  $C_{II}$  ( $O_{CI}$  e  $O_{CII}$ ), temos duas situações diferentes. O oxigênio no sítio do carbono  $C_I$  ( $O_{CI}$ ) é o segundo sítio mais favorável (menor valor de energia de formação), enquanto que o oxigênio no sítio do carbono  $C_{II}$  ( $O_{CII}$ ) é o segundo sítio menos favorável (maior valor de energia de formação). Em ambos os sítios, o sistema com defeito de oxigênio difere do sistema pristina por dois elétrons. A explicação para essa diferença é devido aos átomos que são vizinhos ao oxigênio em cada sítio substitucional. No defeito de  $O_{CI}$ , o oxigênio possui dois átomos de carbono e um átomo de boro como vizinhos e no defeito de  $O_{CII}$ , o oxigênio possui dois átomos de carbono e um átomo de nitrogênio como vizinhos. Como o oxigênio prefere formar ligações com átomos de boro do que com átomos de nitrogênio, o sítio do carbono  $C_I$  é mais favorável para a presença de oxigênio do que o sítio do carbono  $C_{II}$ . Isso explica

a diferença de configurações locais otimizadas, onde no sítio do carbono  $C_I$ , o oxigênio rompeu uma ligação com o átomo de carbono ( $C_1$ ) e permaneceu ligado a outro átomo de carbono ( $C_2$ ) e ao átomo de boro. As ligações C<sub>2</sub>-O e B-O são favorecidas pois são ligações que formam um ângulo em torno de 60° com o eixo do nanotubo (menor efeito de curvatura). No sítio do carbono  $C_{II}$ , o oxigênio rompeu uma ligação com o átomo de nitrogênio e permaneceu ligado aos átomos de carbono ( $C_1$  e  $C_2$ ).

Analisando a estabilidade do defeito de oxigênio substitucional em nanotubos de BC<sub>2</sub>N (3,3) e (5,0), concluímos que o sítio mais estável para a formação do defeito de oxigênio substitucional é no sítio do nitrogênio e o sítio menos estável para a formação do defeito é no sítio do boro. Uma vez investigada a estabilidade do defeito de oxigênio substitucional, é de fundamental importância analisarmos as propriedades eletrônicas.

### 3.2.2 Propriedades eletrônicas do defeito de oxigênio substitucional em nanotubos de BC<sub>2</sub>N

Para analisarmos as propriedades eletrônicas do defeito de oxigênio substitucional em nanotubos de BC<sub>2</sub>N *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0), construímos as estruturas eletrônicas de bandas, as densidades de estados (totais e projetadas) e as isosuperfícies para as densidades de cargas.

O oxigênio no sítio do nitrogênio ( $O_N$ ) é o sítio mais favorável energeticamente para o defeito de oxigênio substitucional nos nanotubos de BC<sub>2</sub>N (3,3) e (5,0). As estruturas eletrônicas de bandas para o defeito de  $O_N$  são mostradas na figura 3.7 (b) e (d). Comparando as estruturas eletrônicas de bandas da figura 3.7 (b) e (d) com as estruturas de bandas dos sistemas pristinas [Figura 3.7 (a) e (c)], observamos que as estruturas eletrônicas de bandas apresentam características metálicas, sem quebra de degenerescência de *spin*. No entanto, estas características metálicas são superficiais, pois temos defeitos bastante deslocalizados e a interação entre os defeitos pode ocorrer, mesmo usando o método de supercélula. Na figura 3.7 (b) e (d), temos um nível de energia  $c_1$  com características doadoras. Como consequência disso, temos que a densidade de estados em torno do nível de Fermi é diferente de zero [Figura 3.8 (a) e (b)], enquanto que para o sistema pristina (3,3) e (5,0) é zero.

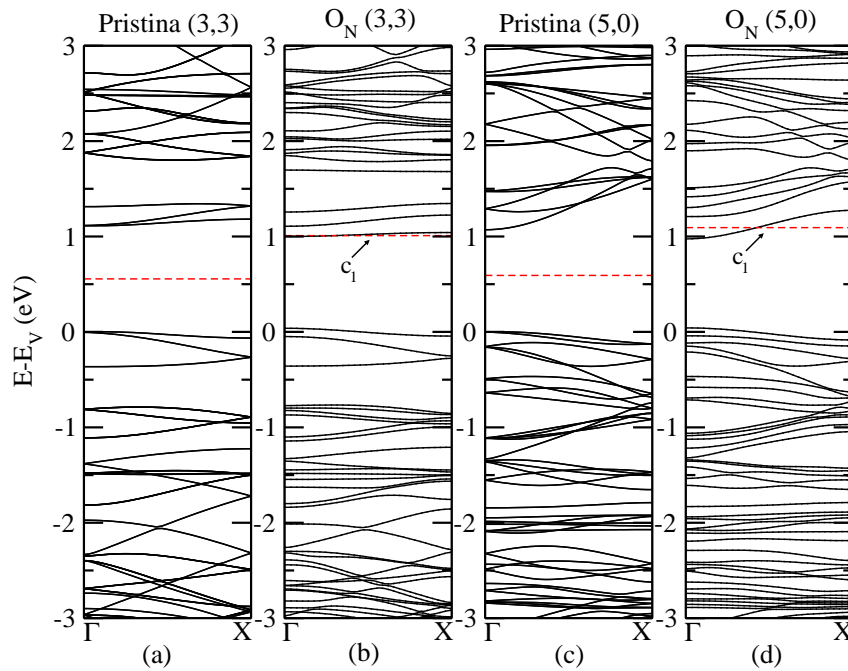


Figura 3.7: Estruturas eletrônicas de bandas: (a) nanotubo de  $\text{BC}_2\text{N}$  *armchair* (3,3) e (b) com o defeito de  $\text{O}_\text{N}$ ; (c) nanotubo de  $\text{BC}_2\text{N}$  *zigzag* (5,0) e em (d) com o defeito de  $\text{O}_\text{N}$ . A linha tracejada em vermelho indica o nível de Fermi. O topo da banda de valência foi tomado como referência para o zero da energia.

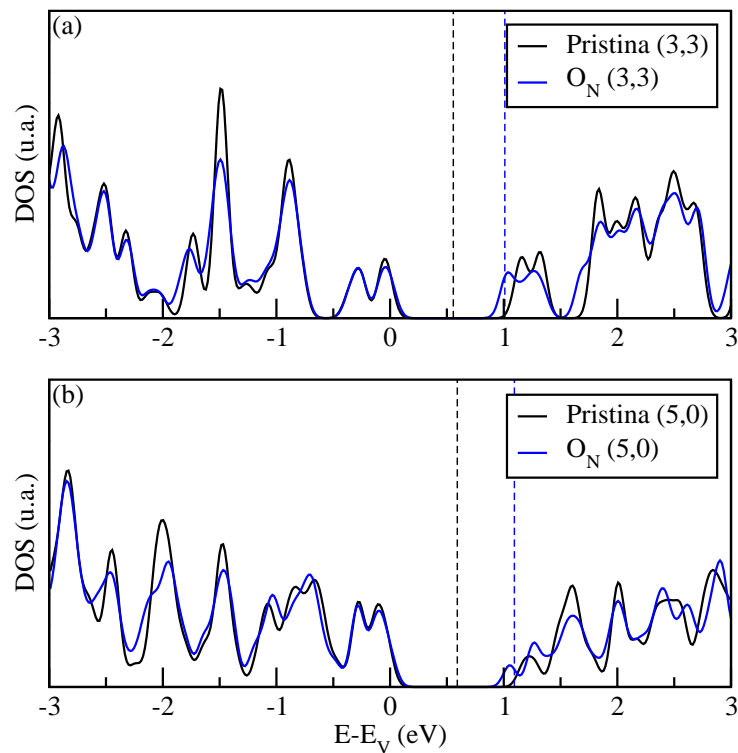


Figura 3.8: Densidades de estados totais (DOS) para o defeito de oxigênio substitucional no sítio do nitrogênio ( $\text{O}_\text{N}$ ) nos nanotubos de  $\text{BC}_2\text{N}$ : (a) *armchair* (3,3) e (b) *zigzag* (5,0). O nível de Fermi para o sistema pristina é indicado por uma linha tracejada em preto e o nível de Fermi para o defeito de  $\text{O}_\text{N}$  é indicado por uma linha tracejada em azul.



Para analisarmos a origem desse nível de energia  $c_1$  proveniente do defeito de  $O_N$  no nanotubo (3,3) e no nanotubo (5,0), construímos a densidade de estados e projetamos (PDOS) em cada um dos átomos vizinhos ao oxigênio ( $B_1$ ,  $B_2$  e  $C$ ) e em dois átomos de carbono ( $C_I$  e  $C_{II}$ ) localizados em uma região distante do sítio substitucional. Conforme mostra a figura 3.9 (a), temos que a maior contribuição para o nível de energia  $c_1$  é devido ao átomo de carbono vizinho ao oxigênio, com pequena contribuição do átomo de oxigênio. Para a figura 3.9 (b), observamos que a maior contribuição para o nível de energia  $c_1$  é devido ao átomo de carbono vizinho ao oxigênio, com pequena contribuição do átomo de boro  $B_2$ . Analisando a tabela 3.2, observamos que a distância de ligação que apresentou maior diferença da configuração não otimizada para a configuração otimizada foi para a ligação C-O nos nanotubos (3,3) e (5,0). Isso explica o fato desse nível de energia  $c_1$  possuir maior contribuição deste átomo de carbono, pois a ligação C-O é menos estável que as ligações  $B_1$ -O e  $B_2$ -O.

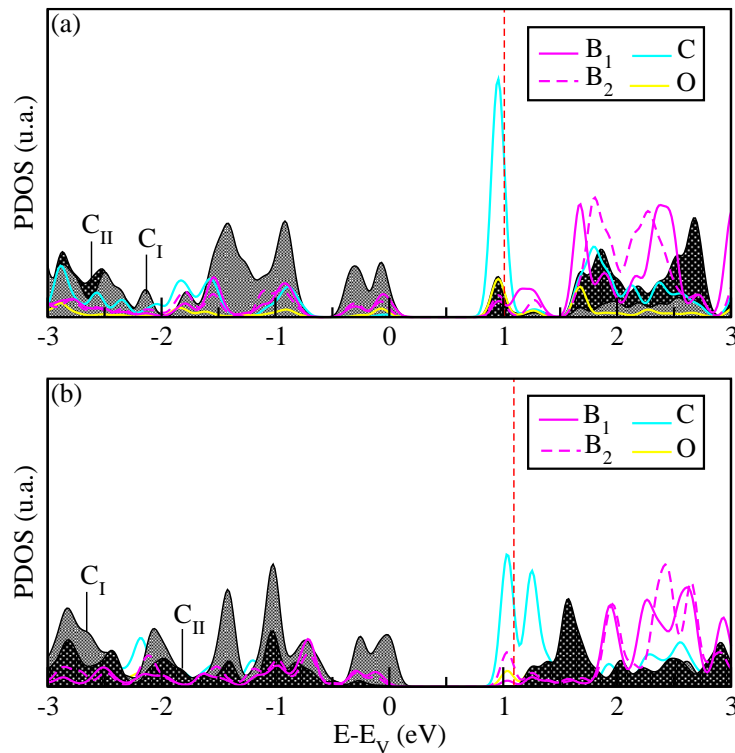


Figura 3.9: Densidades de estados projetadas (PDOS) para o defeito de oxigênio substitucional no sítio do nitrogênio ( $O_N$ ) nos nanotubos de  $BC_2N$ : (a) *armchair* (3,3) e (b) *zigzag* (5,0).

O oxigênio no sítio do boro ( $O_B$ ) é o sítio menos favorável energeticamente para o defeito de oxigênio substitucional nos nanotubos de  $BC_2N$  (3,3) e (5,0). As estruturas

eletrônicas de bandas para o defeito de  $O_B$  são mostradas na figura 3.10 (b) e (d). Conforme indica a figura 3.10 (b) e (d), observamos que as estruturas de bandas apresentam características semicondutoras, com quebra de degenerescência de *spin*. Essa quebra de degenerescência de *spin* dá origem a um momento magnético de *spin* de  $0,78 \mu_B$  para o defeito de  $O_B$  no nanotubo (3,3) e  $0,89 \mu_B$  para o defeito de  $O_B$  no nanotubo (5,0).

O momento magnético de *spin* é calculado através da equação:

$$m_s = 2S\mu_B, \quad (3.10)$$

onde  $S$  é o *spin* total (diferença entre as cargas totais *up* e as cargas totais *down*) e  $\mu_B$  é o magnéton de Bohr.

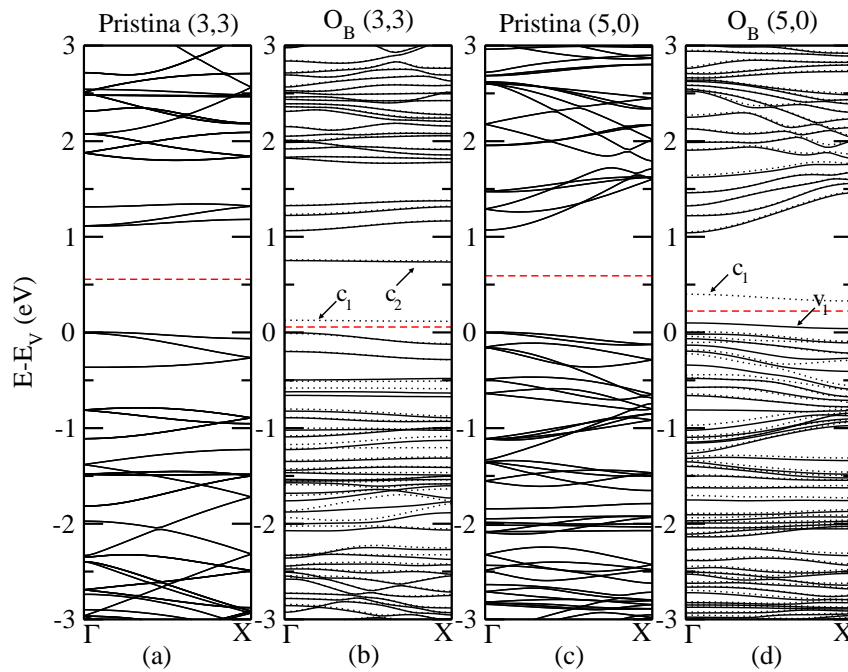


Figura 3.10: Estruturas eletrônicas de bandas: (a) nanotubo de  $BC_2N$  *armchair* (3,3) e em (b) com o defeito de  $O_B$ ; (c) nanotubo de  $BC_2N$  *zigzag* (5,0) e em (d) com o defeito de  $O_B$ . Os níveis de *spin up* são representados por linhas contínuas e os níveis de *spin down* são representados por linhas pontilhadas.

Analisando a figura 3.10 (b), observamos níveis de defeitos no *gap* de energia. O nível de defeito  $c_1$  é localizado em torno de 0,13 eV acima do topo da banda de valência e é um nível de *spin down*. O nível de defeito  $c_2$  é localizado em torno de 0,75 eV acima do topo da banda de valência e não apresenta degenerescência em relação ao *spin*. Analisando a figura 3.11 (a), que apresenta a densidade de estados do defeito de  $O_B$  no nanotubo (3,3), observamos dois picos acentuados em torno de 0,13 eV e 0,75 eV acima do topo

da banda de valência, mostrando que os níveis de defeitos  $c_1$  e  $c_2$  devem ser fortemente localizados.

Na figura 3.10 (d) observamos níveis de defeitos no *gap* de energia. O nível de defeito  $v_1$  é localizado em torno de 0,11 eV acima do topo da banda de valência e corresponde a um nível ocupado de *spin up*. O nível de defeito  $c_1$  é localizado em torno de 0,42 eV acima do topo da banda de valência e corresponde a um nível vazio de *spin down*. Analisando a figura 3.11 (b) que apresenta a densidade de estados para o defeito de  $O_B$  no nanotubo (5,0), observamos um pico acentuado em torno de 0,42 eV acima do topo da banda de valência, mostrando que o nível de defeito  $c_1$  deve ser fortemente localizado. Também observamos uma diferença na densidade de estados na proximidade do topo da banda de valência, em comparação com o sistema pristina (5,0), indicando que o defeito de  $O_B$  causa uma perturbação nas proximidades do topo da banda de valência, podendo ser característica de um nível deslocalizado e ressonante com a banda de valência.

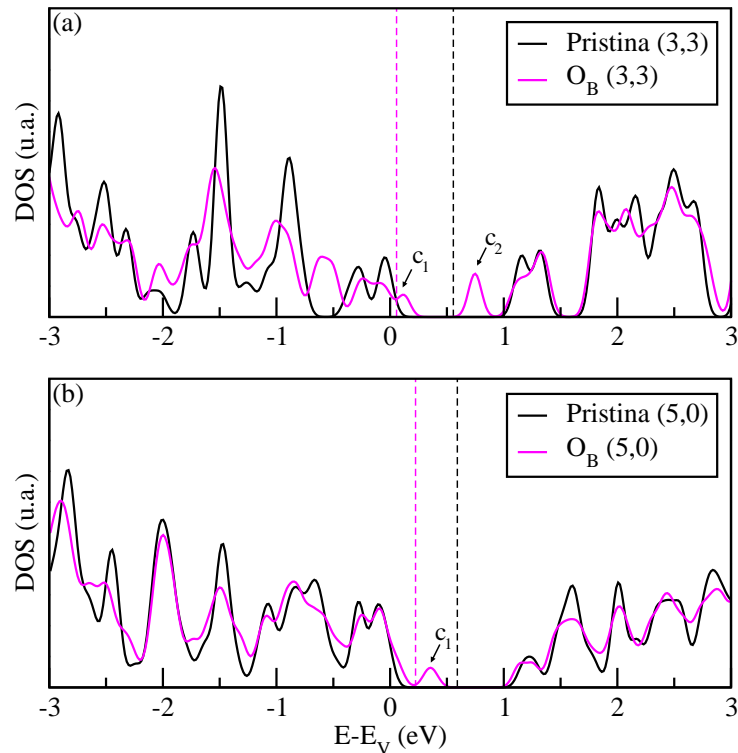


Figura 3.11: Densidades de estados totais (DOS) para o defeito de oxigênio substitucional no sítio do boro ( $O_B$ ) nos nanotubos de  $BC_2N$ : (a) *armchair* (3,3) e (b) *zigzag* (5,0). O nível de Fermi para o sistema pristina é indicado por uma linha tracejada em preto e o nível de Fermi para o defeito de  $O_B$  é indicado por uma linha tracejada em rosa.

Para analisarmos a origem desses níveis de defeitos da estrutura eletrônica de bandas do defeito de  $O_B$  no nanotubo (3,3) e no nanotubo (5,0), construímos as isosuperfícies para as densidades de cargas totais ( $up+down$ ) (Figura 3.12 e Figura 3.13).

Analisando a figura 3.12 (a), observamos que a densidade de carga para o nível de defeito  $c_1$ , localiza-se na região do defeito, principalmente nos átomos de nitrogênio bi-coordenados ( $N_1$  e  $N_2$ ) e no átomo de oxigênio mono-coordenado, comprovando que o nível  $c_1$  é um nível localizado. Na figura 3.12 (b), que apresenta a densidade de carga para o nível de defeito  $c_2$ , observamos que a densidade de carga localiza-se na região do defeito, principalmente no átomo de oxigênio mono-coordenado e nos átomos de carbonos vizinhos a esse átomo de oxigênio, mostrando que o nível de defeito  $c_2$  é também um nível localizado.

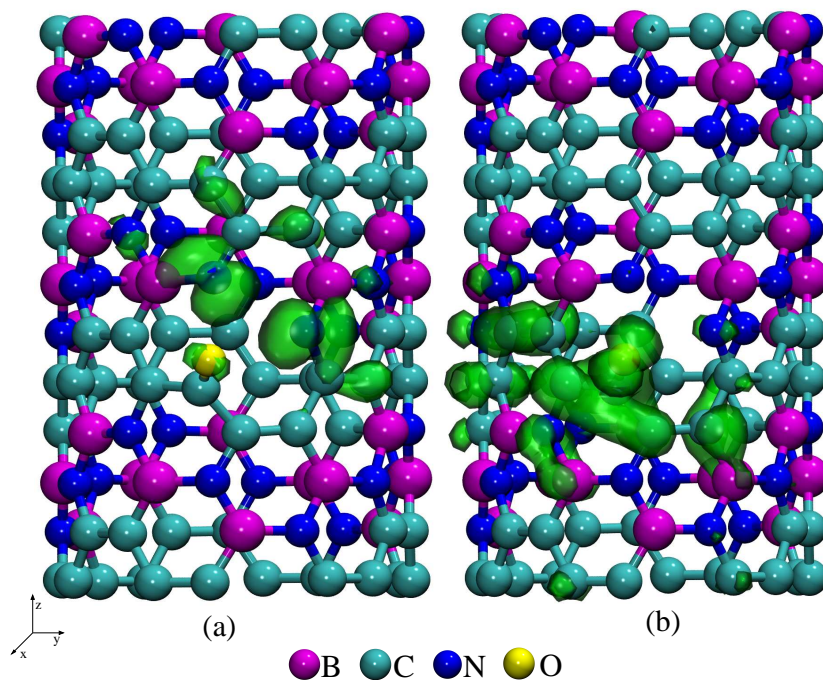


Figura 3.12: Isosuperfícies para as densidades de cargas totais (representada em verde) do defeito de oxigênio substitucional no sítio do boro ( $O_B$ ) nos nanotubos de  $BC_2N$  *armchair* (3,3): (a) para o nível de energia  $c_1$  e (b) para o nível de energia  $c_2$  da estrutura eletrônica de bandas. A curva de nível usada foi de  $0,001 e/\text{\AA}^3$ .

A figura 3.13 apresenta as isosuperfícies para as densidades de cargas dos níveis de defeitos  $c_1$  e  $v_1$  na estrutura de bandas do defeito de  $O_B$  no nanotubo (5,0). Na figura 3.13 (a), observa-se que a densidade de carga para o nível de defeito  $v_1$  é deslocalizada, comprovando que o nível  $v_1$  é um nível deslocalizado. Por outro lado, na figura 3.13 (b),

observa-se que a densidade de carga para o nível de defeito  $c_1$ , localiza-se na região do defeito, principalmente no átomo de nitrogênio bi-coordenado ( $N_1$ ) e nos átomos vizinhos ao oxigênio mono-coordenado, indicando que o nível  $c_1$  é fortemente localizado.

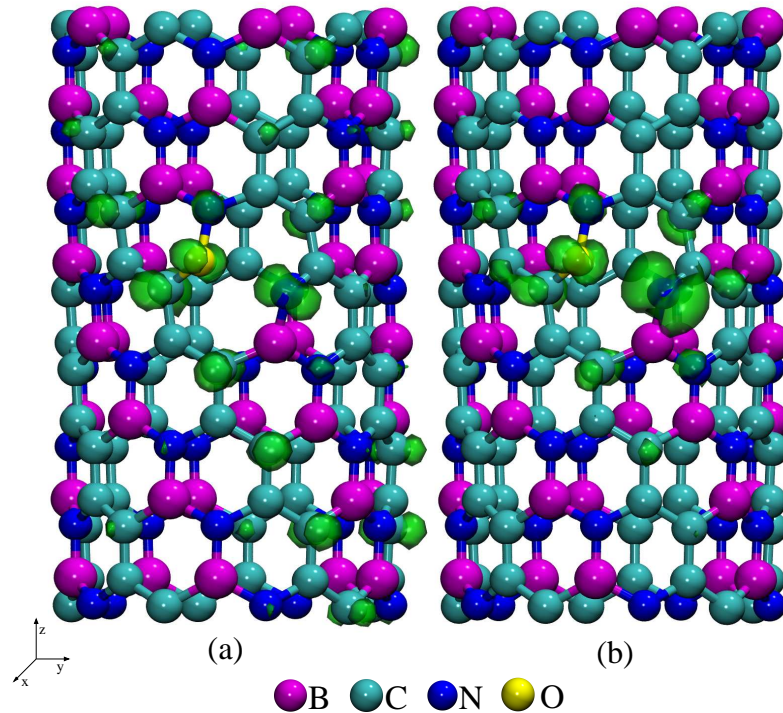


Figura 3.13: Isosuperfícies para as densidades de cargas totais (representada em verde) do defeito de oxigênio substitucional no sítio do boro ( $O_B$ ) nos nanotubos de  $BC_2N$  zigzag (5,0): (a) para o nível de energia  $v_1$  e (b) para o nível de energia  $c_1$  da estrutura eletrônica de bandas. A curva de nível usada foi de  $0,001 e/\text{Å}^3$ .

O oxigênio no sítio do carbono  $C_I$  ( $O_{CI}$ ) é o segundo sítio mais favorável (menor energia de formação) para o defeito de oxigênio substitucional nos nanotubos de  $BC_2N$  (3,3) e (5,0). As estruturas eletrônicas de bandas para o defeito de  $O_{CI}$  apresentam características diferentes para os dois nanotubos, conforme mostra a figura 3.14 (b) e (d).

A estrutura eletrônica de bandas para o defeito de  $O_{CI}$  no nanotubo (3,3) apresenta níveis doadores rasos com quebra de degenerescência de *spin*. Essa quebra de degenerescência de *spin* dá origem a um momento magnético de *spin* de  $0,56 \mu_B$ , onde o momento magnético de *spin* é calculado através da equação 3.10. A estrutura eletrônica de bandas para o defeito de  $O_{CI}$  no nanotubo (5,0) apresenta características semicondutoras sem quebra de degenerescência de *spin*. Acreditamos que essa diferença nas duas estruturas eletrônicas de bandas é devido a maior estabilidade do defeito de  $O_{CI}$  no nanotubo

(5,0) em comparação com o nanotubo (3,3). O cálculo de energia de formação mostrou que o defeito de  $O_{CI}$  é mais estável (menor valor de energia de formação) no nanotubo (5,0) do que no nanotubo (3,3). Conforme apresentamos na tabela 3.2, as distâncias de ligação entre os átomos são menores no nanotubo (5,0) do que no nanotubo (3,3), caracterizando o nanotubo (5,0) como sendo uma estrutura mais estável [em comparação com o nanotubo (3,3)] para o defeito de  $O_{CI}$ .

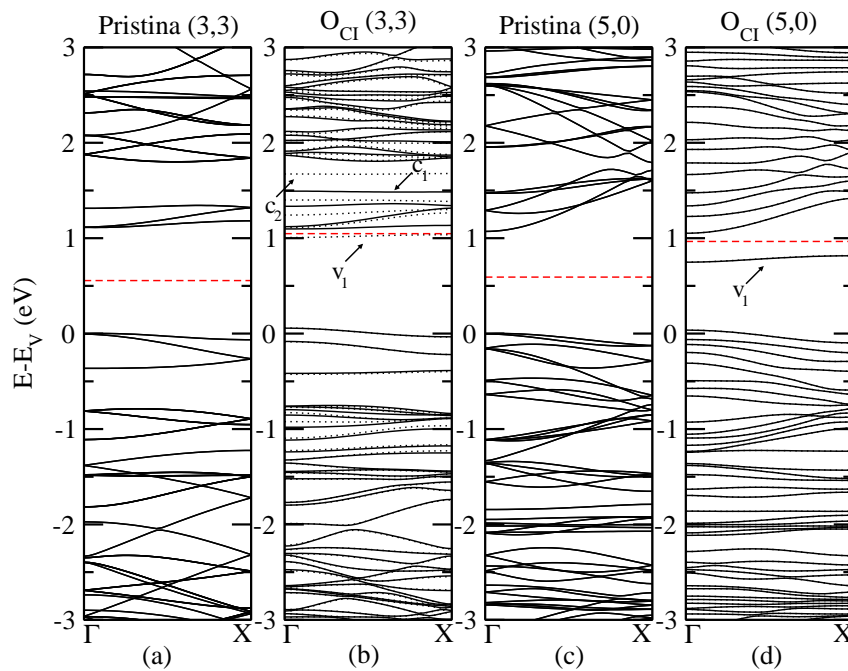


Figura 3.14: Estruturas eletrônicas de bandas: (a) nanotubo de  $BC_2N$  *armchair* (3,3) e em (b) com o defeito de  $O_{CI}$ ; (c) nanotubo de  $BC_2N$  *zigzag* (5,0) e em (d) com o defeito de  $O_{CI}$ .

Na estrutura eletrônica de bandas do defeito de  $O_{CI}$  no nanotubo (3,3) [Figura 3.14 (b)] observamos um nível de energia  $v_1$  ressonante com o nível de Fermi e dois níveis de defeitos ( $c_1$  e  $c_2$ ) ressonantes com a banda de condução, localizados em torno de 0,50 eV e 0,70 eV acima do nível de energia  $v_1$ . O nível de energia  $v_1$  é um nível de *spin down*, o nível de defeito  $c_1$  é um nível de *spin up* e o nível de defeito  $c_2$  é um nível de *spin down*. Conforme mostra a figura 3.15 (a), observamos um aumento na densidade de estados (DOS) em torno do nível de Fermi e em torno de 0,50 eV e 0,70 eV acima do nível de energia  $v_1$ , que é a região em que se localizam os níveis de defeitos  $c_1$  e  $c_2$ . Para analisarmos a origem desses níveis de defeitos ( $v_1$ ,  $c_1$  e  $c_2$ ) construímos as isosuperfícies para as densidades de cargas totais (*up+down*) referentes a esses níveis de defeitos (Figura



3.16).

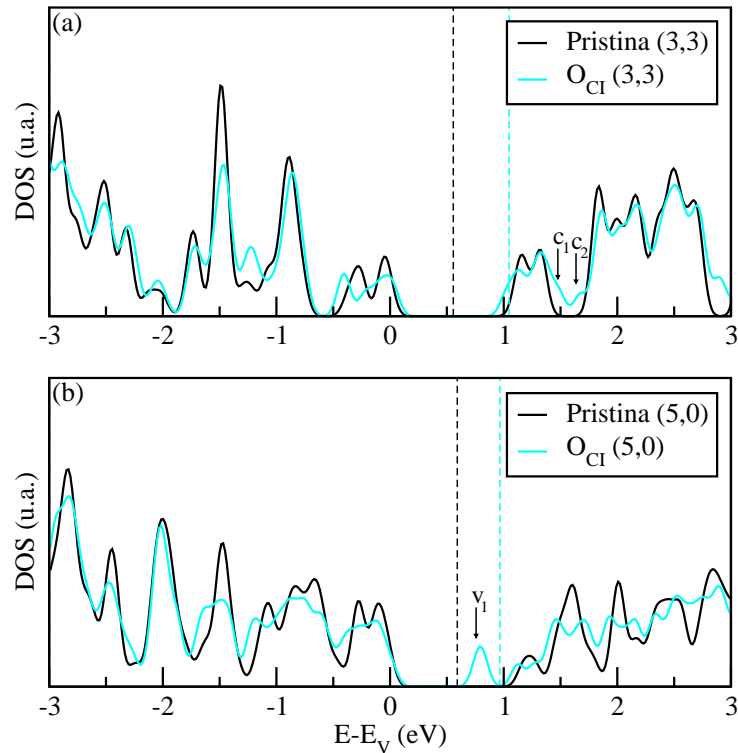


Figura 3.15: Densidades de estados totais (DOS) para o defeito de oxigênio substitucional no sítio do carbono  $C_I$  ( $O_{CI}$ ) nos nanotubos de  $BC_2N$ : (a) *armchair* (3,3) e (b) *zigzag* (5,0). O nível de Fermi para o sistema pristina é indicado por uma linha tracejada em preto e o nível de Fermi do defeito de  $O_{CI}$  é indicado por uma linha tracejada em azul claro.

Analisando a figura 3.16 (a), observamos que a densidade de carga para o nível de defeito  $v_1$  é relativamente deslocalizada. Para o nível de defeito  $c_1$  [Figura 3.16 (b)] observamos que a densidade de carga localiza-se mais intensamente no átomo de carbono  $C_1$  bi-coordenado e com uma pequena delocalização nos carbonos vizinhos e distantes da região do defeito. Essa deslocalização da densidade de carga para os níveis de defeitos  $v_1$  e  $c_1$  pode ser explicada devido ao fato de que os níveis de energias estão muito próximos na banda de condução e ao escolhermos um intervalo de energia para construir a isosuperfície da densidade de carga, um nível de energia da banda pode estar presente, levando a deslocalização da densidade de carga.

Para o nível de defeito  $c_2$  [Figura 3.16 (c)], observamos que a densidade de carga localiza-se fortemente no átomo de carbono bi-coordenado ( $C_1$ ) e no carbono vizinho a esse carbono  $C_1$ , caracterizando o nível de defeito  $c_2$  como um nível localizado. O átomo de carbono  $C_1$  e o átomo de oxigênio possuem uma ligação pendente, onde a

distância otimizada entre esse átomo de carbono  $C_1$  bi-coordenado e o átomo de oxigênio bi-coordenado é de 2,25 Å. Devido a isso, a densidade de carga do nível de defeito  $c_2$  localiza-se em torno desse átomo de carbono  $C_1$  bi-coordenado.

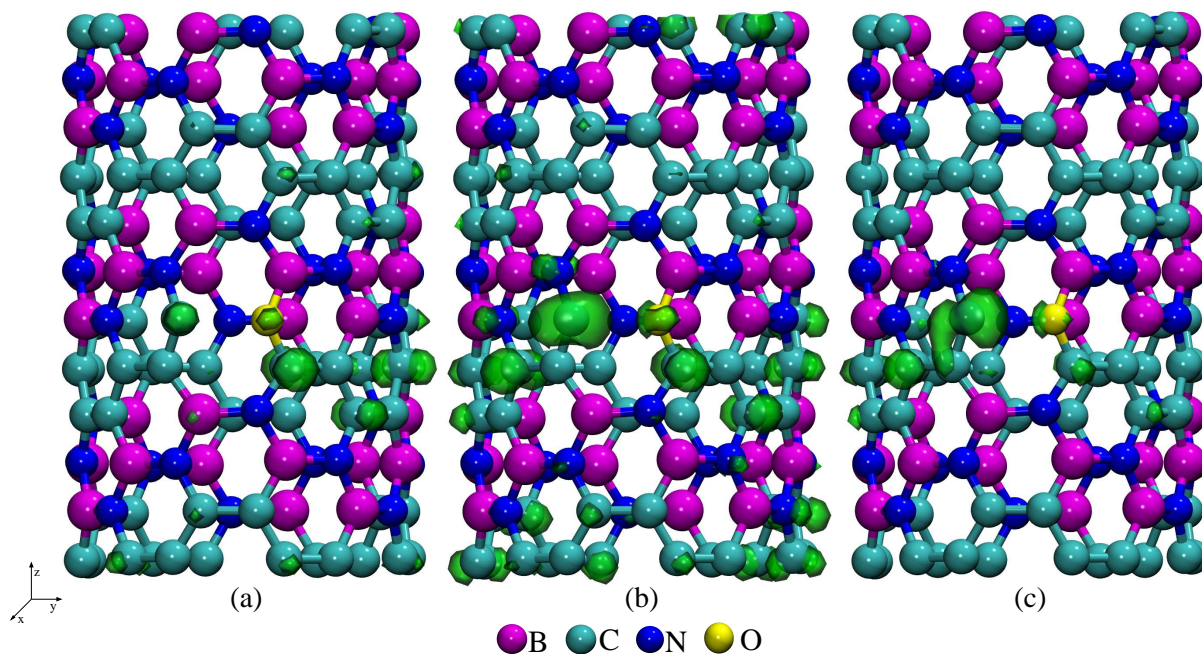


Figura 3.16: Isosuperfícies para as densidades de cargas totais (representada em verde) do defeito de oxigênio substitucional no sítio do carbono  $C_I$  ( $O_{CI}$ ) no nanotubo de  $BC_2N$  *armchair* (3,3): (a) para o nível de energia  $v_1$ , (b) para o nível de defeito  $c_1$  e (c) para o nível de defeito  $c_2$  da estrutura eletrônica de bandas. A curva de nível usada foi de  $0,001 e/\text{Å}^3$ .

Na estrutura eletrônica de bandas do defeito de  $O_{CI}$  no nanotubo (5,0) [Figura 3.14 (d)] observamos um nível de defeito  $v_1$  profundo no *gap* de energia, localizado em torno de 0,71 eV acima do topo da banda de valência. De forma similar, observamos um pico acentuado em torno de 0,71 eV na densidade de estados total (DOS) [Figura 3.15 (b)], mostrando que este nível de defeito  $v_1$  deve ser fortemente localizado. Para analisarmos a origem desse nível de defeito  $v_1$  construímos a isosuperfície para a densidade de carga total (*up+down*) referente a esse nível de defeito (Figura 3.17) e observamos que a densidade de carga localiza-se na região do defeito, principalmente no carbono  $C_1$  bi-coordenado, comprovando que este nível é localizado.

Analisando as estruturas eletrônicas de bandas do nanotubo (3,3) e do nanotubo (5,0) [Figura 3.14 (a) e (c)], observamos que a banda de condução da estrutura de bandas do nanotubo (3,3) apresenta pouca dispersão em comparação com a banda de condução do nanotubo (5,0). Quando introduzimos o defeito de oxigênio substitucional no sítio do



carbono  $C_I$ , essa pequena dispersão na banda de condução da estrutura de bandas do nanotubo (3,3) faz com que níveis doadores sejam introduzidos na banda de condução, enquanto que no nanotubo (5,0), a grande dispersão da banda de condução faz com que o caráter semiconductor seja mantido e um nível de defeito profundo no *gap* de energia seja introduzido.

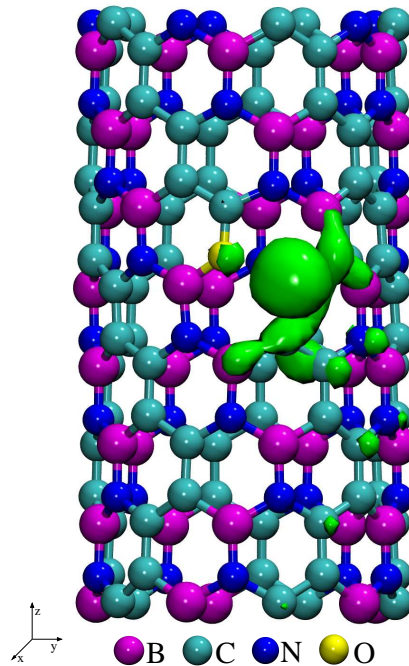


Figura 3.17: Isosuperfície para a densidade de carga total (representada em verde) do nível de defeito  $v_1$  da estrutura eletrônica de bandas do defeito de oxigênio substitucional no sítio do carbono  $C_I$  ( $O_{CI}$ ) no nanotubo de  $BC_2N$  *zigzag* (5,0). A curva de nível usada foi de  $0,001 e/\text{Å}^3$ .

O oxigênio no sítio do carbono  $C_{II}$  é o segundo sítio menos favorável para o defeito de oxigênio substitucional em nanotubos de  $BC_2N$  (3,3) e (5,0). As estruturas eletrônicas de bandas para o defeito de  $O_{CII}$  [Figura 3.18 (b) e (d)] apresentam características semicondutoras, com quebra de degenerescência de *spin*. Essa quebra de degenerescência de *spin* dá origem a um momento magnético de *spin* de  $0,30 \mu_B$  para o defeito de  $O_{CII}$  no nanotubo (3,3) e  $0,086 \mu_B$  para o defeito de  $O_{CII}$  no nanotubo (5,0), onde o momento magnético de *spin* é calculado através da equação 3.10.

A estrutura eletrônica de bandas para o defeito de  $O_{CII}$  no nanotubo (3,3) [Figura 3.18 (b)] apresenta níveis de defeitos no *gap* de energia e ressonantes com o fundo da banda de condução. O nível de defeito  $v_1$  é um nível ocupado de *spin down* localizado em torno de  $0,07 eV$  acima do topo da banda de valência. Os níveis  $c_1$  e  $c_2$  são vazios, onde

o  $c_1$  é um nível de *spin up* localizado em torno de 0,20 eV acima do topo da banda de valência e o  $c_2$  é um nível de *spin down* localizado em torno de 0,90 eV acima do topo da banda de valência. Analisando a figura 3.19 (a), observamos dois picos mais acentuados em torno dos níveis de defeitos  $c_1$  e  $c_2$ , principalmente para o  $c_2$ , indicando que esses dois níveis são localizados. Como a estrutura eletrônica de bandas para o defeito de  $O_{CII}$  no nanotubo (5,0) [Figura 3.18 (d)] apresenta níveis no *gap* de energia similar ao defeito de  $O_{CII}$  no nanotubo (3,3), apresentaremos somente os detalhes do defeito de  $O_{CII}$  no nanotubo (3,3).

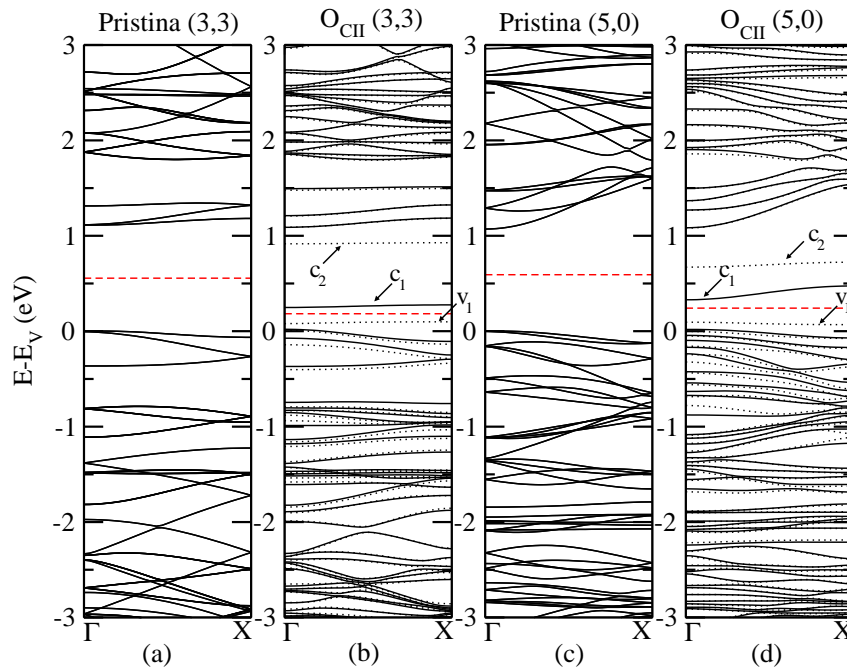


Figura 3.18: Estruturas eletrônicas de bandas: (a) nanotubo de  $BC_2N$  *armchair* (3,3) e (b) com o defeito de  $O_{CII}$ ; (c) nanotubo de  $BC_2N$  *zigzag* (5,0) e (d) com o defeito de  $O_{CII}$ .

Para analisarmos a origem desses níveis de defeitos  $v_1$ ,  $c_1$  e  $c_2$  da estrutura eletrônica de bandas do defeito de  $O_{CII}$  no nanotubo (3,3), construímos as isosuperfícies para as densidades de cargas totais (*up+down*) referentes a esses níveis de defeitos (Figura 3.20). Conforme a figura 3.20 (a), observamos que a densidade de carga está delocalizada com uma maior concentração no átomo de oxigênio bi-coordenado e nos carbonos vizinhos ( $C_1$  e  $C_2$ ) a esse átomo de oxigênio bi-coordenado. Para a densidade de carga referente ao nível de defeito  $c_1$  [Figura 3.20 (b)], observamos que a densidade de carga está mais localizada na região do defeito, principalmente nos átomos de carbonos vizinhos ( $C_1$  e

$C_2$ ) ao átomo de oxigênio bi-coordenado. Para o nível de defeito  $c_2$ , a densidade de carga [Figura 3.20 (c)] está fortemente localizada na região do defeito, principalmente no átomo de nitrogênio bi-coordenado. Isso deve-se ao fato de que a ligação N-O foi rompida, onde a distância otimizada entre os átomos de oxigênio e de nitrogênio bi-coordenados ficou em torno de 2,12 Å.

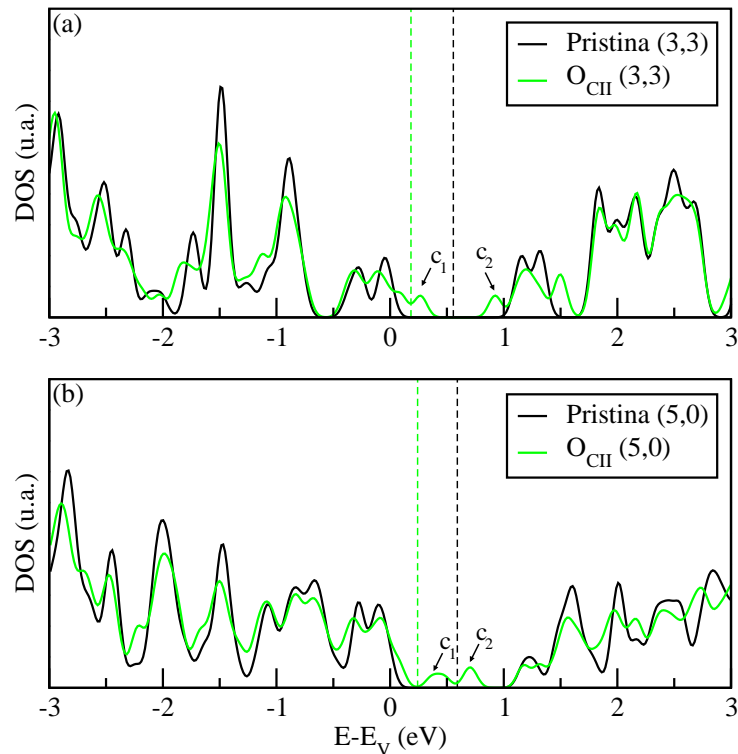


Figura 3.19: Densidades de estados totais (DOS) para o defeito de oxigênio substitucional no sítio do carbono  $C_{II}$  ( $O_{CII}$ ) nos nanotubos de  $BC_2N$ : (a) *armchair* (3,3) e (b) *zigzag* (5,0). O nível de Fermi para o sistema pristina é indicado por uma linha tracejada em preto e o nível de Fermi do defeito de  $O_{CII}$  é indicado por uma linha tracejada em verde.

As propriedades eletrônicas dos nanotubos de  $BC_2N$  *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0) foram bastante modificadas quando introduzimos o defeito de oxigênio substitucional nesses nanotubos. O oxigênio no sítio do nitrogênio ( $O_N$ ) é o sítio mais favorável para o defeito de oxigênio substitucional e as propriedades eletrônicas apresentaram características semelhantes para os dois nanotubos, sendo que as estruturas eletrônicas de bandas apresentaram níveis doadores rasos. Para o oxigênio no sítio do boro ( $O_B$ ), as estruturas eletrônicas de bandas apresentaram características semicondutoras com quebra de degenerescência de *spin* e níveis de defeitos no *gap* de energia. Para o nanotubo (3,3), esses níveis de defeitos são fortemente localizados. Para o oxigênio no sítio do carbono  $C_I$

( $O_{CI}$ ), as estruturas eletrônicas de bandas apresentaram características diferentes para os dois nanotubos. Para o nanotubo (3,3), a estrutura eletrônica de bandas apresentou níveis doadores rasos com quebra de degenerescência de *spin*, enquanto que para o nanotubo (5,0), a estrutura eletrônica de bandas apresentou características semicondutoras sem quebra de degenerescência de *spin* e um nível profundo no *gap* de energia. Para o oxigênio no sítio do carbono  $C_{II}$  ( $O_{CII}$ ), as estruturas eletrônicas de bandas apresentaram características semicondutoras com níveis de defeitos vazios e ocupados no *gap* de energia, para ambos os nanotubos (3,3) e (5,0).

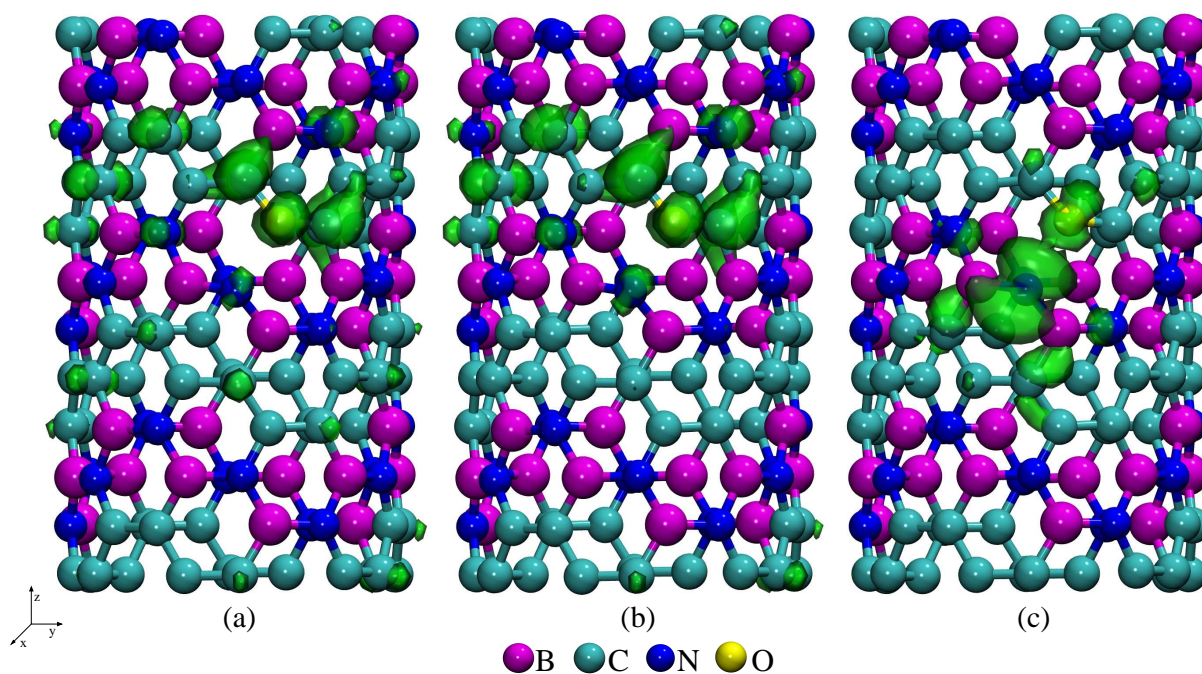


Figura 3.20: Isosuperfícies para as densidades de cargas totais (representada em verde) do defeito de oxigênio substitucional no sítio do carbono  $C_{II}$  ( $O_{CII}$ ) no nanotubo de  $BC_2N$  *armchair* (3,3): (a) para o nível de defeito  $v_1$ , (b) para o nível de defeito  $c_1$  e (c) para o nível de defeito  $c_2$  da estrutura eletrônica de bandas. A curva de nível usada foi de  $0,001 e/\text{\AA}^3$ .

Na próxima seção, apresentaremos os resultados do estudo teórico para o defeito de oxigênio intersticial nos nanotubos de  $BC_2N$  *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0).

### 3.3 Defeito de oxigênio intersticial em nanotubos de BC<sub>2</sub>N

O defeito de oxigênio intersticial consiste na adsorção de um átomo de oxigênio entre as ligações químicas de dois átomos da rede dos nanotubos de BC<sub>2</sub>N *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0). Esse defeito foi investigado para quatro sítios intersticiais: oxigênio entre as ligações dos átomos de boro e de carbono C<sub>I</sub> (B-O-C<sub>I</sub>), oxigênio entre as ligações dos átomos de boro e de nitrogênio (B-O-N), oxigênio entre as ligações dos átomos de carbono C<sub>I</sub> e de carbono C<sub>II</sub> (C<sub>I</sub>-O-C<sub>II</sub>) e oxigênio entre as ligações dos átomos de nitrogênio e de carbono C<sub>II</sub> (N-O-C<sub>II</sub>), considerando somente o estado de carga neutro. Estes sítios intersticiais são ligações que fazem um ângulo em torno de 60° com o eixo do nanotubo BC<sub>2</sub>N *armchair* (3,3) e um ângulo em torno de 75° com o eixo do nanotubo de BC<sub>2</sub>N *zigzag* (5,0). Inicialmente, o átomo de oxigênio foi adsorvido a uma distância de 1,0 Å da superfície (d<sub>NT-O</sub>) dos nanotubos de BC<sub>2</sub>N, e em seguida a otimização do sistema foi realizada, obtendo os seguintes resultados:

(i) Oxigênio entre as ligações de boro e de carbono C<sub>I</sub>: o átomo de oxigênio é adsorvido entre as ligações de boro e de carbono C<sub>I</sub>, onde a distância de ligação B-C<sub>I</sub> é de 1,54 Å para o nanotubo (3,3) e 1,53 Å para o nanotubo (5,0). Quando o sistema é otimizado, a configuração local é um pouco modificada para os dois nanotubos, onde o átomo de oxigênio liga-se ao átomo de boro e ao átomo de carbono C<sub>I</sub>, mas a ligação B-C<sub>I</sub> é rompida somente para o nanotubo (5,0). As distâncias de ligação B-O e C<sub>I</sub>-O são de 1,44 Å e 1,42 Å para o nanotubo (3,3) e de 1,39 Å para o nanotubo (5,0). Essas ligações formadas (B-O e C<sub>I</sub>-O) causam um deslocamento radial para fora do nanotubo dos átomos de boro e de carbono C<sub>I</sub> e esses deslocamentos são de 0,34 Å e 0,26 Å para o nanotubo (3,3) e de 0,51 Å e 0,36 Å para o nanotubo (5,0). Para o nanotubo (3,3), a distância de ligação B-C<sub>I</sub> aumenta de 1,54 Å para 1,71 Å e para o nanotubo (5,0), a distância B-C<sub>I</sub> aumenta de 1,54 Å para 2,13 Å (a ligação é rompida). As configurações locais otimizadas para o defeito de B-O-C<sub>I</sub> são apresentadas na figura 3.21 (a) e (b).

(ii) Oxigênio entre as ligações de boro e de nitrogênio: o átomo de oxigênio é adsorvido entre as ligações de boro e de nitrogênio, onde a distância de ligação B-N é de 1,46 Å para o nanotubo (3,3) e para o nanotubo (5,0). Quando o sistema é otimizado, o átomo de oxigênio liga-se ao átomo de boro e ao átomo de nitrogênio, ficando com uma distância de ligação B-O e N-O de 1,46 Å e 1,49 Å para o nanotubo (3,3) e de 1,41 Å e 1,40



Å para o nanotubo (5,0). Para o nanotubo (3,3), o átomo de boro sofre um deslocamento radial de 0,30 Å para fora do nanotubo e a distância de ligação B-N aumenta de 1,46 Å para 1,59 Å. Para o nanotubo (5,0), a ligação B-N é rompida, onde os átomos de boro e de nitrogênio deslocam-se radialmente para fora do nanotubo e esses deslocamentos são de 0,56 Å e 0,31 Å, respectivamente. A distância B-N aumenta de 1,54 Å para 2,13 Å. As configurações locais otimizadas para o defeito de B-O-N são apresentadas na figura 3.21 (c) e (d).

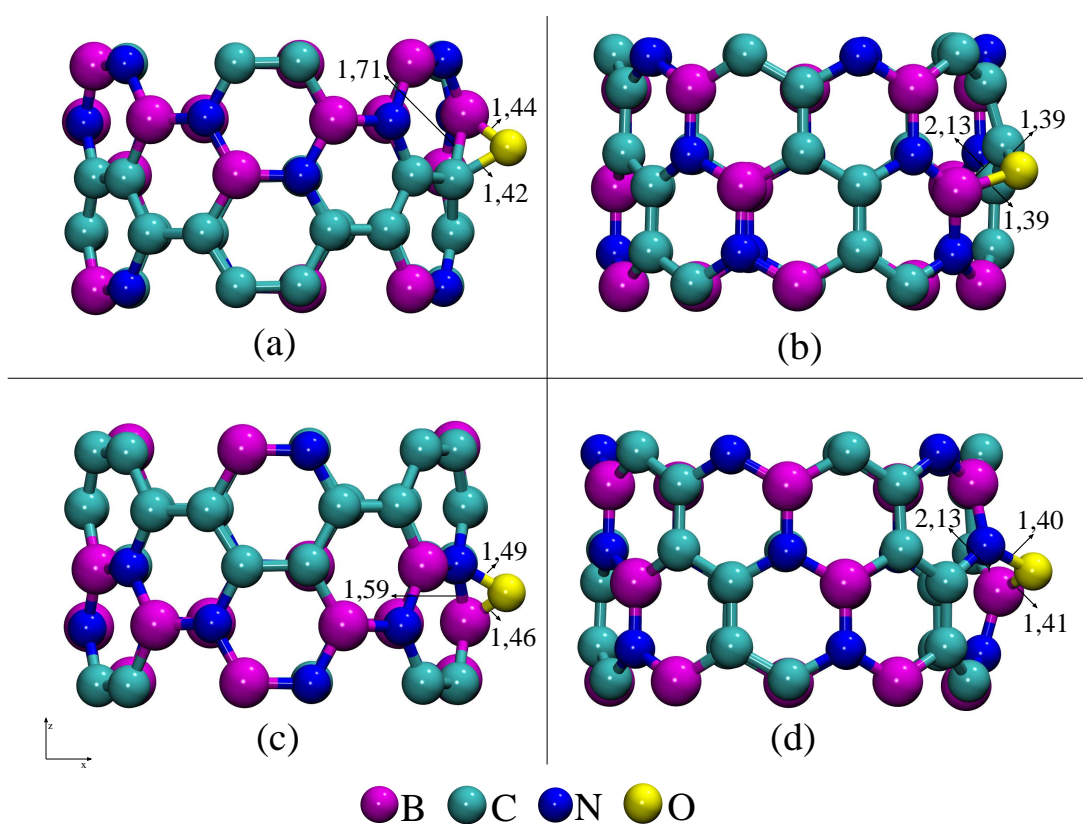


Figura 3.21: Configuração local otimizada contendo 61 átomos para o defeito de oxigênio intersticial entre as ligações de boro e de carbono  $C_I$  (B-O- $C_I$ ): (a) no nanotubo (3,3) e (b) no nanotubo (5,0); e para o defeito de oxigênio intersticial entre as ligações de boro e de nitrogênio (B-O-N): (c) no nanotubo (3,3) e (d) no nanotubo (5,0). As distâncias de ligação entre os átomos são dadas em Å.

(iii) Oxigênio entre as ligações de carbono  $C_I$  e de carbono  $C_{II}$ : o átomo de oxigênio é adsorvido entre as ligações de carbono  $C_I$  e de carbono  $C_{II}$ , onde a distância de ligação  $C_I$ - $C_{II}$  é de 1,44 Å para o nanotubo (3,3) e para o nanotubo (5,0). Quando o sistema é otimizado, o átomo de oxigênio liga-se aos átomos de carbonos e a ligação  $C_I$ - $C_{II}$  permanece (fracamente) para ambos os nanotubos de  $BC_2N$ , onde a distância de ligação  $C_I$ - $C_{II}$  aumenta de 1,44 Å para 1,53 Å para o nanotubo (3,3) e aumenta de 1,44

Å para 1,60 Å para o nanotubo (5,0). As distâncias de ligação  $C_I$ -O e  $C_{II}$ -O são de 1,48 Å e 1,44 Å para o nanotubo (3,3) e de 1,46 Å e 1,42 Å para o nanotubo (5,0). A ligação  $C_I$ -O causa um deslocamento radial para fora do nanotubo do átomo de carbono  $C_I$  de 0,23 Å. As configurações locais otimizadas para o defeito de  $C_I$ -O- $C_{II}$  são apresentadas na figura 3.22 (a) e (b).

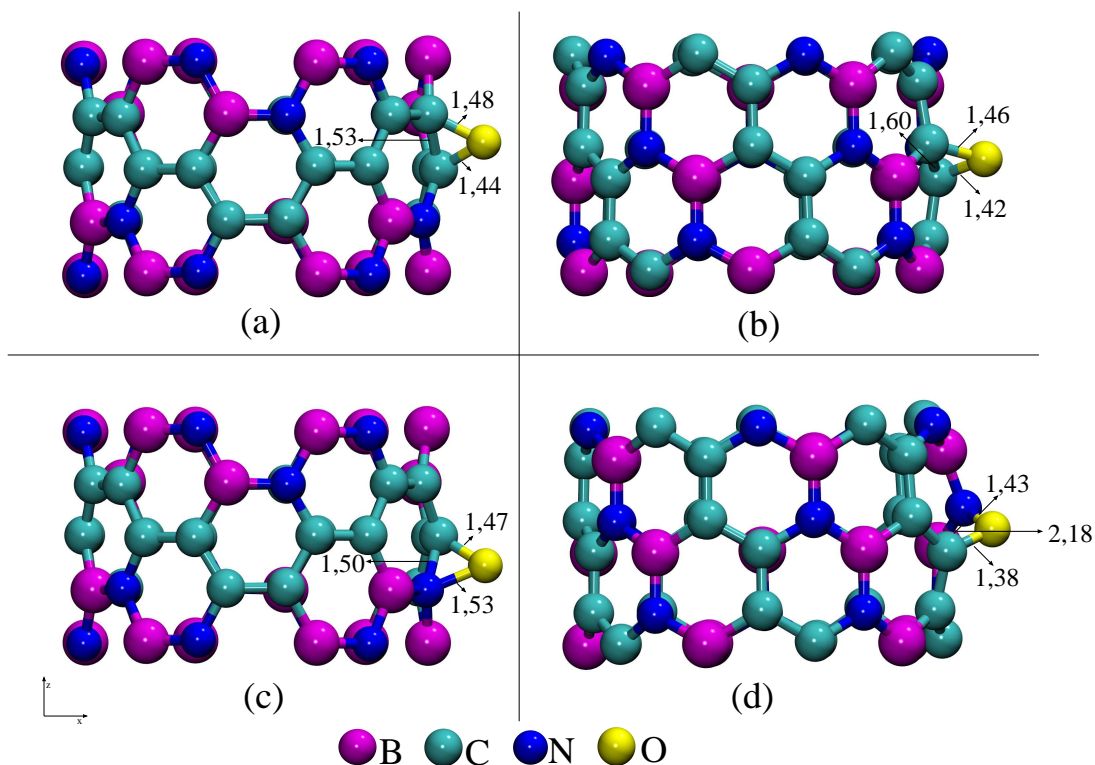


Figura 3.22: Configuração local otimizada contendo 61 átomos para o defeito de oxigênio intersticial entre as ligações de carbono  $C_I$  e de carbono  $C_{II}$  ( $C_I$ -O- $C_{II}$ ): (a) no nanotubo (3,3) e (b) no nanotubo (5,0); e para o defeito de oxigênio intersticial entre as ligações de nitrogênio e de carbono  $C_{II}$  (N-O- $C_{II}$ ): (c) no nanotubo (3,3) e (d) no nanotubo (5,0). As distâncias de ligação entre os átomos são dadas em Å.

(iv) Oxigênio entre as ligações de nitrogênio e de carbono  $C_{II}$ : o átomo de oxigênio é adsorvido entre as ligações de nitrogênio e de carbono  $C_{II}$ , onde a distância de ligação N- $C_{II}$  é de 1,40 Å para o nanotubo (3,3) e 1,39 Å para o nanotubo (5,0). Quando o sistema é otimizado, o átomo de oxigênio liga-se aos átomos de nitrogênio e de carbono  $C_{II}$ , mas a ligação N- $C_{II}$  é rompida somente para o nanotubo (5,0). Esse rompimento da ligação causa um deslocamento radial para fora do nanotubo dos átomos de nitrogênio e de carbono  $C_{II}$ . Esses deslocamentos são de 0,50 Å para o nitrogênio e de 0,40 Å para o carbono  $C_{II}$ . As distâncias de ligação N-O e  $C_{II}$ -O ficam em torno de 1,53 Å e 1,47 Å para o nanotubo (3,3) e de 1,43 Å e 1,38 Å para o nanotubo (5,0). A ligação N- $C_{II}$  é

rompida para o nanotubo (5,0), onde a distância N-C<sub>II</sub> aumenta de 1,39 Å para 2,18 Å, enquanto que no nanotubo (3,3), a ligação N-C<sub>II</sub> permanece com uma distância de ligação de 1,50 Å. As configurações locais otimizadas para o defeito de N-O-C<sub>II</sub> são apresentadas na figura 3.22 (c) e (d).

O átomo de oxigênio é adsorvido entre as ligações de dois átomos da rede dos nanotubos de BC<sub>2</sub>N a uma distância (definida como d<sub>NT-O</sub>) de 1,0 Å da superfície dos nanotubos. Essa distância é modificada para os quatro sítios intersticiais quando o sistema é otimizado e os valores otimizados se encontram na tabela 3.4, onde podemos observar que os valores de d<sub>NT-O</sub> variam de 1,20 Å a 1,38 Å.

Tabela 3.4: Distâncias otimizadas (d<sub>NT-O</sub>) entre o átomo de oxigênio e a superfície dos nanotubos de BC<sub>2</sub>N *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0) para o defeito de oxigênio intersticial.

Defeito	Distâncias d <sub>NT-O</sub> (Å)	
	Nanotubo de BC <sub>2</sub> N (3,3)	Nanotubo de BC <sub>2</sub> N (5,0)
B-O-C <sub>I</sub>	1,20	1,35
B-O-N	1,24	1,38
C <sub>I</sub> -O-C <sub>II</sub>	1,33	1,28
N-O-C <sub>II</sub>	1,30	1,20

Analisando as configurações locais otimizadas dos quatro sítios intersticiais para o átomo de oxigênio, observamos que as ligações entre os átomos (B-C<sub>I</sub>, B-N e N-C<sub>II</sub>) que formam os sítios intersticiais (B-O-C<sub>I</sub>, B-O-N e N-O-C<sub>II</sub>) foram rompidas para o nanotubo (5,0), enquanto que para o nanotubo (3,3), estas ligações permaneceram. Acreditamos que esse rompimento das ligações no nanotubo (5,0) é devido ao fato de que o ângulo entre as ligações que formam os sítios intersticiais e o eixo do nanotubo é em torno de 75°. Esse valor faz com que essas ligações não sejam favorecidas quando o sistema é otimizado. No sítio intersticial C<sub>I</sub>-O-C<sub>II</sub>, a ligação C<sub>I</sub>-C<sub>II</sub> permaneceu depois da otimização do sistema devido ao fato de que essa ligação é a mais forte e portanto, estável. Em todos os sítios intersticiais, o átomo de oxigênio formou duas ligações e em três desses sítios, essas ligações causaram um deslocamento radial para fora do nanotubo dos átomos de boro, carbono



$C_I$ , nitrogênio e carbono  $C_{II}$  que formaram ligações com o átomo de oxigênio.

Como observamos para o caso do defeito de oxigênio substitucional, o átomo de oxigênio prefere formar ligações com átomos de boro e de carbono do que com átomos de nitrogênio. Assim, acreditamos que o átomo de oxigênio apresentará preferência em ser adsorvido entre as ligações de boro e de carbono  $C_I$  (B-O- $C_I$ ). Essa preferência pode ser investigada analisando a estabilidade do defeito de oxigênio intersticial em nanotubos de  $BC_2N$ .

### 3.3.1 Estabilidade do defeito de oxigênio intersticial em nanotubos de $BC_2N$

Para investigarmos a estabilidade do defeito de oxigênio intersticial em nanotubos de  $BC_2N$  *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0), calculamos as energias de formação ( $E_{form}$ ). Para calcularmos as energias de formação  $E_{form}$  quando o átomo de oxigênio ( $O$ ) é adsorvido nos quatro sítios intersticiais ( $i$ , onde  $i$ =B- $C_I$ , B-N,  $C_I$ - $C_{II}$ , N- $C_{II}$ ), utilizamos a seguinte expressão:

$$E_{form}[O_i] = E_t[NT + O_i] - E_t[NT] - \mu_O, \quad (3.11)$$

onde  $E_t[NT + O_i]$  é a energia total do sistema com o defeito de oxigênio intersticial;  $E_t[NT]$  é a energia total do sistema pristina (sem o defeito de oxigênio intersticial) e  $\mu_O$  é o potencial químico do oxigênio, calculado como a energia total por número de partículas da molécula de  $O_2$ .

As energias de formação para os quatro sítios intersticiais encontram-se na tabela 3.5, onde observamos que os valores para os nanotubos de  $BC_2N$  (3,3) e (5,0) são similares.

Os menores valores de energias de formação foram obtidos para o oxigênio entre as ligações de boro e de carbono  $C_I$  (B-O- $C_I$ ). Isso pode ser explicado devido o fato de que o oxigênio é um elemento que possui alta eletronegatividade, apresentando preferência em formar ligações com átomos de boro e de carbono, que possuem eletronegatividade baixa em comparação com a do oxigênio, do que com átomos de nitrogênio, que possuem eletronegatividade próxima a do oxigênio. Observa-se ainda que o defeito de B-O- $C_I$  apresenta menor valor de energia de formação para o nanotubo (5,0), em comparação com o nanotubo (3,3). Para o nanotubo (3,3), a ligação B- $C_I$  permaneceu após a otimização do sistema, enquanto que para o nanotubo (5,0), esta ligação foi rompida. Como a ligação

B-C<sub>I</sub> é uma ligação metaestável para os nanotubos de BC<sub>2</sub>N, o rompimento dessa ligação e a formação das ligações B-O e C<sub>I</sub>-O fazem com que o defeito de B-O-C<sub>I</sub> seja mais estável para o nanotubo (5,0).

Tabela 3.5: Energias de formação ( $E_{form}$ ) para o defeito de oxigênio intersticial em nanotubos de BC<sub>2</sub>N *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0).

Defeito	Energias de formação (eV)	
	Nanotubo de BC <sub>2</sub> N (3,3)	Nanotubo de BC <sub>2</sub> N (5,0)
<b>B-O-C<sub>I</sub></b>	<b>-1,01</b>	<b>-1,67</b>
B-O-N	0,10	0,43
C <sub>I</sub> -O-C <sub>II</sub>	-0,08	-0,06
<b>N-O-C<sub>II</sub></b>	<b>2,02</b>	<b>1,24</b>

Como o oxigênio prefere formar ligações com átomos de boro e de carbono do que com átomos de nitrogênio, os sítios intersticiais que apresentam átomos de nitrogênio vizinhos ao oxigênio serão os sítios menos favoráveis para o defeito de oxigênio intersticial. Analisando a tabela 3.5, observamos que o maior valor de energia de formação (menos estável) é para o oxigênio entre as ligações de nitrogênio e de carbono C<sub>II</sub> (N-O-C<sub>II</sub>), para ambos os nanotubos de BC<sub>2</sub>N. Para o nanotubo (3,3), o átomo de oxigênio ligou-se aos átomos de nitrogênio e de carbono C<sub>II</sub> e a ligação N-C<sub>II</sub> permaneceu quando o sistema foi otimizado, enquanto que no nanotubo (5,0), a ligação N-C<sub>II</sub> foi rompida. Como a ligação N-C<sub>II</sub> é uma ligação metaestável para os nanotubos de BC<sub>2</sub>N, o rompimento dessa ligação faz com que o valor de energia de formação seja menor para o nanotubo (5,0), transformando o defeito de N-O-C<sub>II</sub> mais estável para este nanotubo.

O defeito de B-O-N é o segundo sítio intersticial menos favorável para o defeito de oxigênio intersticial. O maior valor de energia de formação do defeito de B-O-N é observado para o nanotubo (5,0), onde o átomo de oxigênio ligou-se aos átomos de boro e de nitrogênio e a ligação B-N foi rompida, enquanto que no nanotubo (3,3), a ligação B-N permaneceu quando o sistema foi otimizado. Como a ligação B-N é uma ligação estável

e forte para os nanotubos de  $BC_2N$ , o rompimento dessa ligação transforma o defeito de B-O-N menos estável para o nanotubo (5,0) e mais estável para o nanotubo (3,3).

O defeito de oxigênio intersticial entre as ligações de carbono  $C_I$  e  $C_{II}$  é o segundo sítio mais favorável para o defeito de oxigênio intersticial. Entre os átomos de boro, de carbono e de nitrogênio, o átomo de carbono é o segundo elemento no qual o átomo de oxigênio prefere formar ligações. Devido a isso, esse sítio intersticial é o segundo mais estável para o defeito de oxigênio intersticial. Analisando a tabela 3.5, observamos que os valores de energias de formação para este defeito são os que apresentam maior similaridade em relação a quiralidade dos nanotubos de  $BC_2N$ . Isso pode ser explicado devido ao fato de que as configurações otimizadas para o defeito de  $C_I-O-C_{II}$  são similares para ambos os nanotubos, onde o átomo de oxigênio ligou-se aos dois átomos de carbono e a ligação  $C_I-C_{II}$  permaneceu quando o sistema foi otimizado. A ligação C-C é uma ligação forte e estável para os nanotubos de  $BC_2N$ .

Analisando a estabilidade do defeito de oxigênio intersticial em nanotubos de  $BC_2N$  (3,3) e (5,0) concluímos que o sítio mais estável para a formação do defeito de oxigênio intersticial é no sítio B-O- $C_I$  e o sítio menos estável para a formação do defeito é no sítio N-O- $C_{II}$ . Além disso, observamos que determinadas ligações da rede dos nanotubos de  $BC_2N$  são rompidas quando introduzimos o defeito de oxigênio intersticial nesses nanotubos. Se ligações metaestáveis (B- $C_I$  e N- $C_{II}$ ) são rompidas, o rompimento destas ligações faz com que os valores de energias de formação dos nanotubos de  $BC_2N$  sejam menores (mais estáveis) e se ligações estáveis (B-N e  $C_I-C_{II}$ ) são rompidas, os valores de energias de formação são maiores (menos estáveis).

Uma vez investigada a estabilidade do defeito de oxigênio intersticial, é de fundamental importância analisarmos as propriedades eletrônicas.

### 3.3.2 Propriedades eletrônicas do defeito de oxigênio intersticial em nanotubos de $BC_2N$

Para analisarmos as propriedades eletrônicas do defeito de oxigênio intersticial em nanotubos de  $BC_2N$  *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0) construímos as estruturas eletrônicas de bandas, as densidades de estados projetadas (PDOS) sobre o átomo de oxigênio e as isosuperfícies para as densidades de cargas. A figura 3.23 e a figura 3.24 apresentam

as estruturas eletrônicas de bandas do defeito de oxigênio intersticial nos nanotubos de  $\text{BC}_2\text{N}$  (3,3) e (5,0).

Podemos observar nas figuras 3.23 e 3.24 que não existem mudanças significativas nas estruturas eletrônicas de bandas nas proximidades do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução, em comparação com os sistemas pristina (3,3) e (5,0) [Figura 3.23 (a) e 3.24 (a)], principalmente para o nanotubo (5,0). Observamos que para ambos os nanotubos (3,3) e (5,0), as estruturas eletrônicas de bandas apresentam características semicondutoras sem quebra de degenerescência de *spin* e níveis de energias são observados na banda de valência e na banda de condução.

A estrutura eletrônica de bandas do defeito de B-O- $C_I$  (mais estável) [Figuras 3.23 (b) e 3.24 (b)] apresenta modificações para ambos os nanotubos (3,3) e (5,0), principalmente para o (3,3). Para o nanotubo (3,3), observamos um nível de energia (que definimos como  $c_1$ ) pouco disperso, localizado em torno de 0,5 eV acima do fundo da banda de condução. Para o nanotubo (5,0), observamos algumas modificações na banda de valência. Para analisarmos as contribuições do oxigênio para os níveis de energias das estruturas de bandas, construímos a densidade de estados projetada (PDOS) sobre o átomo de oxigênio [Figuras 3.25 (a) e 3.26 (a)]. Como podemos observar na figura 3.25 (a), as maiores contribuições do átomo de oxigênio são para os níveis de energias localizados em torno de 2,3 eV abaixo do topo da banda de valência e em torno de 0,5 eV acima do fundo da banda de condução. Analisando a figura 3.26 (a), observamos que o átomo de oxigênio não contribui para os níveis de energias localizados na banda de condução, somente para os níveis localizados na banda de valência, principalmente para o nível de energia localizado em torno de 2,5 eV abaixo do topo da banda de valência. Isso pode ser explicado devido ao fato de que as configurações finais são diferentes para os dois nanotubos de  $\text{BC}_2\text{N}$  (3,3) e (5,0).

Para melhor analisarmos o nível de energia  $c_1$ , construímos a isosuperfície da densidade de carga total (*up+down*) [Figura 3.27 (a)] para este nível, onde podemos observar que a densidade de carga localiza-se no átomo de oxigênio e nos carbonos vizinhos ao átomo de carbono  $C_I$ , que formou ligação com o átomo de oxigênio. O cálculo de energia de formação mostrou que o defeito de B-O- $C_I$  é mais estável para o nanotubo (5,0) e isso pode ser observado pela estrutura de bandas [Figura 3.24 (b)], que apresentou poucas modificações em relação ao sistema pristina (5,0).

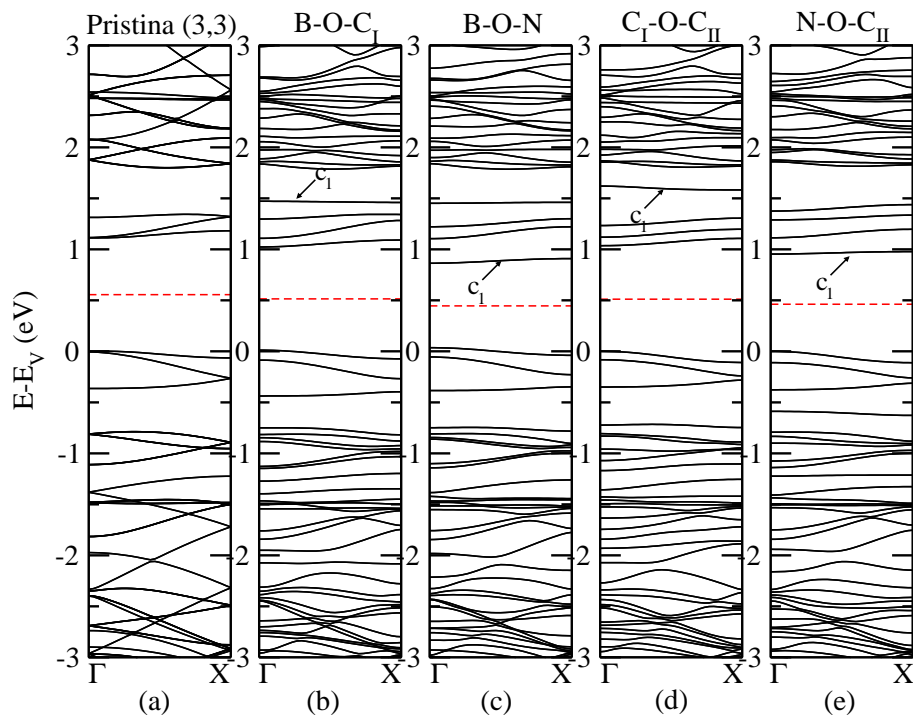


Figura 3.23: Estruturas eletrônicas de bandas dos nanotubos de BC<sub>2</sub>N *armchair* (3,3): (a) sistema pristina (3,3); e com o defeito de oxigênio intersticial: (b) B-O-C<sub>I</sub>, (c) B-O-N, (d) C<sub>I</sub>-O-C<sub>II</sub> e (e) N-O-C<sub>II</sub>. A linha tracejada em vermelho indica o nível de Fermi. O topo da banda de valência foi tomado como referência para o zero da energia.

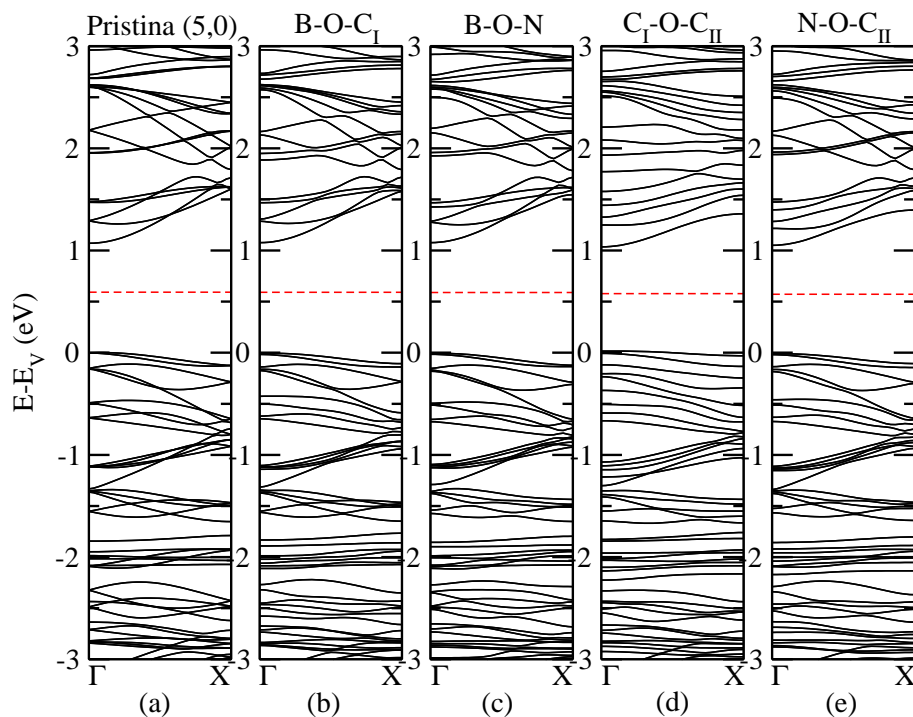


Figura 3.24: Estruturas eletrônicas de bandas dos nanotubos de BC<sub>2</sub>N *zigzag* (5,0): (a) sistema pristina (5,0); e com o defeito de oxigênio intersticial: (b) B-O-C<sub>I</sub>, (c) B-O-N, (d) C<sub>I</sub>-O-C<sub>II</sub> e (e) N-O-C<sub>II</sub>.

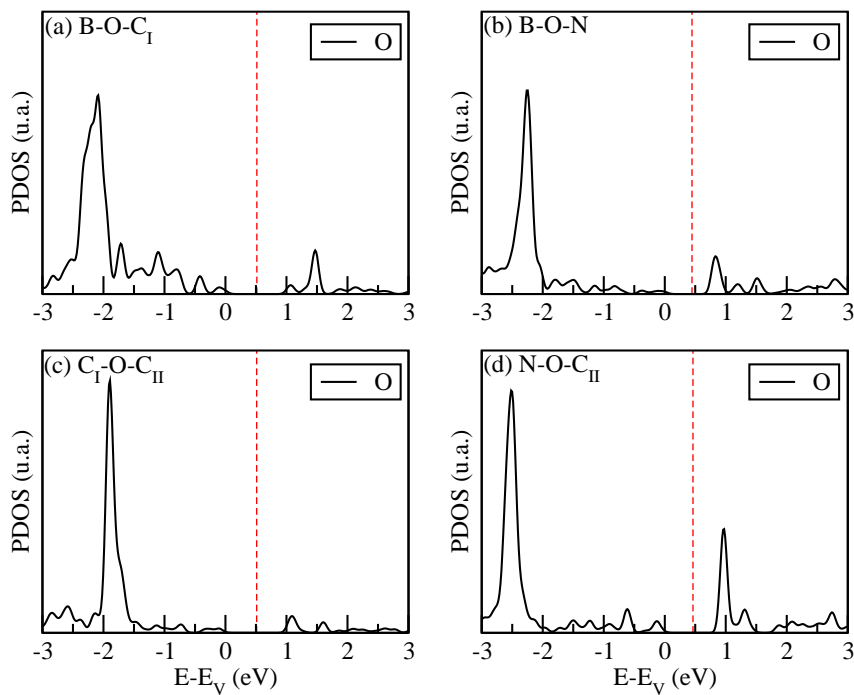


Figura 3.25: Densidades de estados projetadas (PDOS) sobre os orbitais  $2p$  do átomo de oxigênio para o defeito de oxigênio intersticial em nanotubos de  $BC_2N$  *armchair* (3,3): (a) B-O- $C_I$ , (b) B-O-N, (c)  $C_I$ -O- $C_{II}$  e (d) N-O- $C_{II}$ .

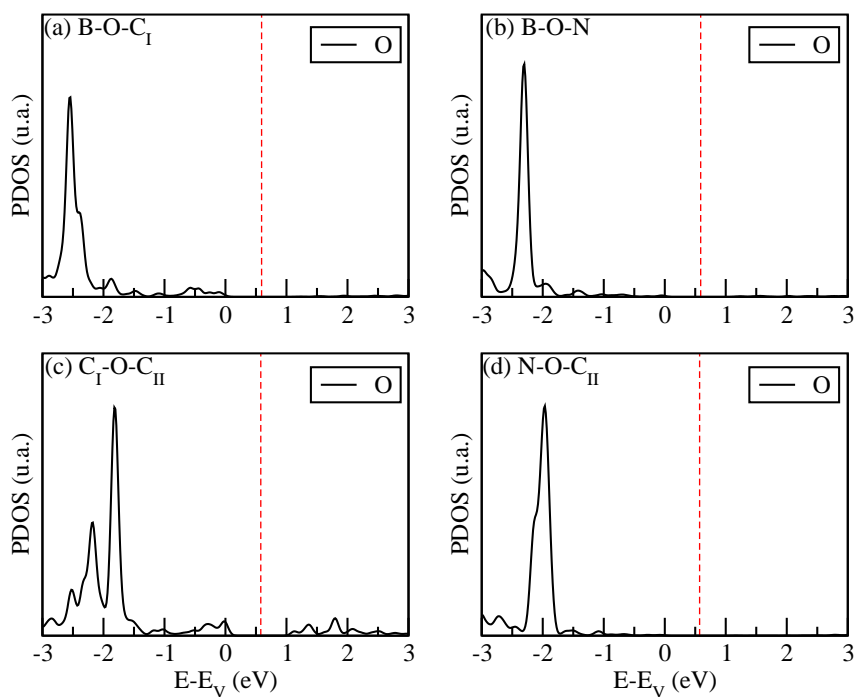


Figura 3.26: Densidades de estados projetadas (PDOS) sobre os orbitais  $2p$  do átomo de oxigênio para o defeito de oxigênio intersticial em nanotubos de  $BC_2N$  *zigzag* (5,0): (a) B-O- $C_I$ , (b) B-O-N, (c)  $C_I$ -O- $C_{II}$  e (d) N-O- $C_{II}$ .

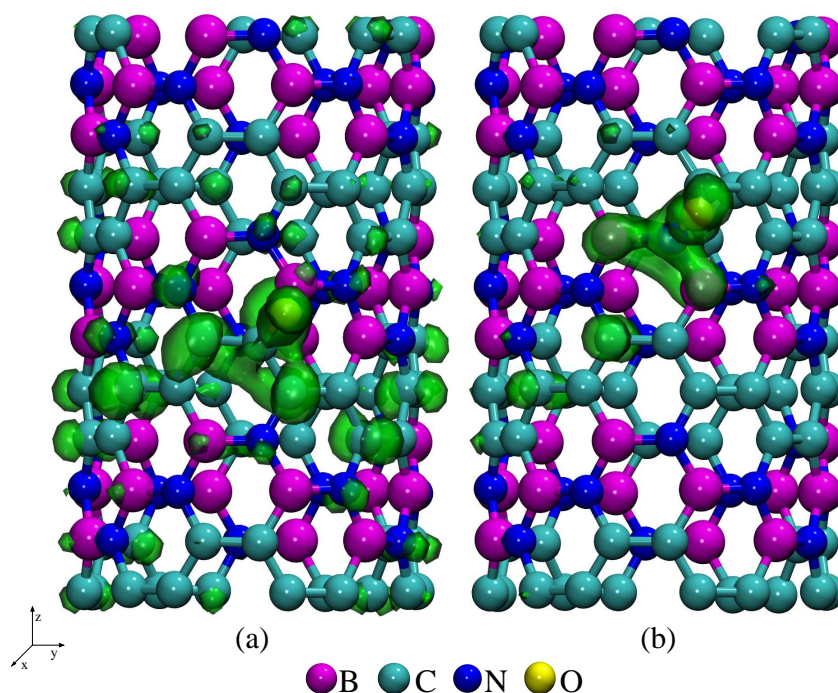


Figura 3.27: Isosuperfícies para as densidades de cargas totais (representada em verde) para o nível de energia  $c_1$  da estrutura eletrônica de bandas do defeito de oxigênio intersticial: (a) entre as ligações de boro e de carbono  $C_I$  (B-O- $C_I$ ) e (b) entre as ligações de nitrogênio e de carbono  $C_{II}$  (N-O- $C_{II}$ ) no nanotubo de  $BC_2N$  *armchair* (3,3). A curva de nível usada foi de  $0,0015 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

Para a estrutura eletrônica de bandas do defeito de N-O- $C_{II}$  (menos estável) [Figuras 3.23 (e) e 3.24 (e)] observamos modificações na banda de condução e na banda de valência para o nanotubo (3,3) e modificações na banda de valência para o nanotubo (5,0). Para o nanotubo (3,3), observamos um nível de energia ( $c_1$ ) pouco disperso e ressonante com o fundo da banda de condução, localizado em torno de 0,9 eV acima do topo da banda de valência. Para analisarmos se o nível de energia  $c_1$  do defeito de N-O- $C_{II}$  é devido ao átomo de oxigênio, construímos a densidade de estados projetada (PDOS) sobre o átomo de oxigênio [Figura 3.25 (d)]. Conforme a figura 3.25 (d), observamos que existem dois picos acentuados, sendo que um desses picos é na banda de valência e o outro é próximo do fundo da banda de condução, onde se localiza o nível de energia  $c_1$ , mostrando que esse nível é devido ao átomo de oxigênio. Para analisarmos a contribuição de outros átomos para esse nível de energia  $c_1$ , construímos a isosuperfície da densidade de carga total (*up+down*) [Figura 3.27 (b)], onde podemos observar que a densidade de carga é localizada na região do defeito, principalmente no átomo de oxigênio e no átomo de nitrogênio. Isso deve-se ao fato de que esses átomos são altamente eletronegativos, fazendo com que a densidade de carga localize-se sobre estes átomos.



A estrutura eletrônica de bandas do defeito de N-O- $C_{II}$  para o nanotubo (5,0) apresenta modificações somente na banda de valência, em comparação com o sistema pristina (5,0). Como podemos ver pela figura 3.26 (d), o átomo de oxigênio introduz níveis de energias na banda de valência em uma região localizada em torno de 2,0 eV abaixo do topo da banda de valência. A banda de condução não apresenta modificações referentes ao átomo de oxigênio. O defeito de N-O- $C_{II}$  é mais estável para o nanotubo (5,0), onde a ligação metaestável N- $C_{II}$  foi rompida, fazendo com que a estrutura de bandas para este nanotubo tivesse poucas modificações.

A estrutura eletrônica de bandas do defeito de B-O-N (segundo sítio menos estável) [Figuras 3.23 (c) e 3.24 (c)] apresenta algumas modificações em comparação com os sistemas pristina (3,3) e (5,0), principalmente para o nanotubo (3,3). Para o nanotubo (3,3), o defeito de oxigênio intersticial introduz um nível de energia  $c_1$  no *gap* de energia, próximo ao fundo da banda de condução e níveis de energias na banda de valência, enquanto que para o nanotubo (5,0), estes níveis de energias são introduzidos somente na banda de valência. Analisando a figura 3.25 (b), observamos que o átomo de oxigênio apresenta grande contribuição para o nível de energia  $c_1$  e para níveis de energias localizados em torno de 2,3 eV abaixo do topo da banda de valência. Para o nanotubo (5,0), a figura 3.26 (b) apresenta que o átomo de oxigênio contribui somente para os níveis de energias na banda de valência, localizados em torno de 2,4 eV abaixo do topo da banda de valência.

Analisando a figura 3.28 (a), que apresenta a isosuperfície para a densidade de carga total (*up+down*) para o nível de energia  $c_1$ , observamos que a densidade de carga localiza-se no átomo de oxigênio e nos átomos de carbonos  $C_I$  e  $C_{II}$  próximos a região do defeito. Essa localização da densidade de carga nos átomos de carbonos faz com que tanto a banda de valência como a banda de condução para o nanotubo (3,3) apresentem modificações. Como a ligação estável B-N é rompida para o nanotubo (5,0), o defeito de B-O-N é mais estável no nanotubo (3,3), onde a ligação B-N permaneceu quando o sistema foi otimizado.

Para a estrutura eletrônica de bandas do defeito de  $C_I$ -O- $C_{II}$  (segundo sítio mais estável) [Figuras 3.23 (d) e 3.24 (d)] observamos que este defeito introduz perturbações nos níveis de energias da banda de valência e da banda de condução para ambos os nanotubos (3,3) e (5,0). Analisando as estruturas de bandas do defeito de oxigênio intersticial nos



nanotubos (5,0) [Figura 3.24 (d)], observamos que a estrutura de bandas do defeito de  $C_I$ -O- $C_{II}$  é a que apresenta as maiores modificações, em comparação com o sistema pristina (5,0). Essas modificações podem ser explicadas devido ao fato de que a banda de valência e a banda de condução dos nanotubos de  $BC_2N$  (3,3) e (5,0) (na forma pristina) possuem contribuições dos átomos de carbonos  $C_I$  e dos átomos de carbonos  $C_{II}$  e ao introduzirmos o defeito de  $C_I$ -O- $C_{II}$  nesses nanotubos, observamos modificações tanto na banda de valência como na banda de condução. Além disso, a ligação que forma o sítio intersticial ( $C_I$ - $C_{II}$ ) não foi rompida para o nanotubo (5,0), diferentemente do que aconteceu com os outros sítios intersticiais no nanotubo (5,0).

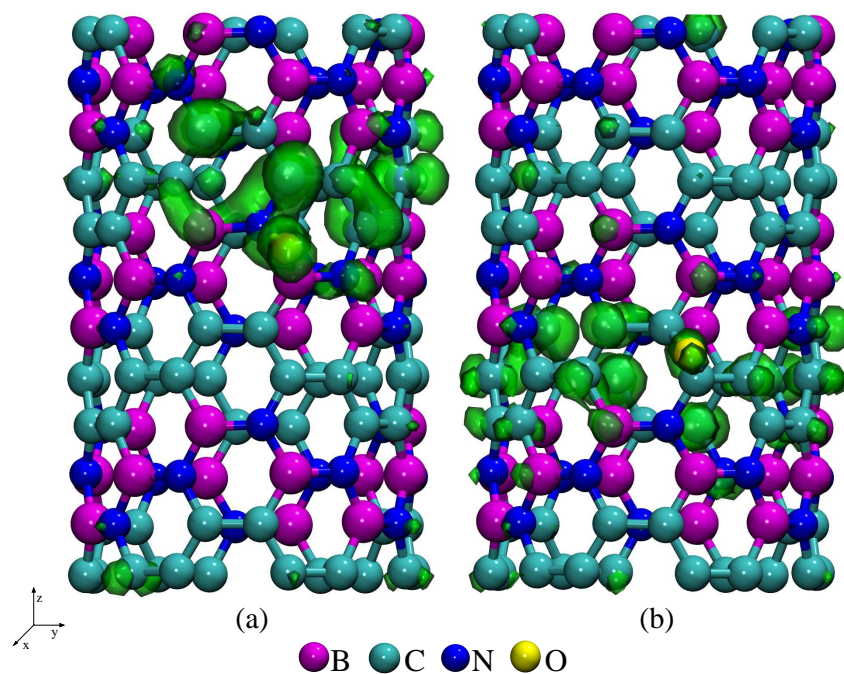


Figura 3.28: Isosuperfícies para as densidades de cargas totais (representada em verde) para o nível de energia  $c_1$  da estrutura eletrônica de bandas do defeito de oxigênio intersticial: (a) entre as ligações de boro e de nitrogênio (B-O-N) e (b) entre as ligações de carbono  $C_I$  e de carbono  $C_{II}$  ( $C_I$ -O- $C_{II}$ ) no nanotubo de  $BC_2N$  *armchair* (3,3). A curva de nível usada foi de  $0,0015 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

A estrutura de bandas do defeito de  $C_I$ -O- $C_{II}$  no nanotubo (3,3) [Figura 3.23 (d)], apresenta um nível de energia  $c_1$  pouco disperso, localizado em torno de 0,6 eV acima do fundo da banda de condução. Como podemos observar pela figura 3.25 (c), que apresenta a densidade de estados projetada (PDOS) sobre o átomo de oxigênio para o nanotubo (3,3), este nível de energia  $c_1$  é devido ao átomo de oxigênio, que também contribui para níveis de energias localizados na banda de valência, em uma região em torno de 2,0

eV abaixo do topo da banda de valência. A isosuperfície para a densidade de carga total (*up+down*) do nível de energia  $c_1$  [Figura 3.28 (b)] mostra que este nível é devido aos carbonos e ao átomo de oxigênio. Para o nanotubo (5,0), o átomo de oxigênio possui maiores contribuições para os níveis de energias localizados em torno de 1,8 eV e 2,2 eV abaixo do topo da banda de valência [Figura 3.26 (c)]. Para ambos os nanotubos (3,3) e (5,0), observamos contribuições do átomo de oxigênio nas regiões próximas ao fundo da banda de condução [Figuras 3.25 (c) e 3.26 (c)].

As propriedades eletrônicas dos nanotubos de  $BC_2N$  *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0) foram pouco modificadas quando introduzimos o defeito de oxigênio intersticial nesses nanotubos. O oxigênio entre as ligações de boro e de carbono  $C_I$  (B-O- $C_I$ ) é o sítio mais estável para o defeito de oxigênio intersticial e as propriedades eletrônicas apresentaram características diferentes para os dois nanotubos, sendo que a estrutura eletrônica de banda para o nanotubo (3,3) apresentou um nível pouco disperso na banda de condução, enquanto que para o nanotubo (5,0) não existem modificações na banda de condução. Para o oxigênio entre as ligações de nitrogênio e de carbono  $C_{II}$  (N-O- $C_{II}$ ) e entre as ligações de boro e de nitrogênio (B-O-N), observa-se níveis de energias devido ao átomo de oxigênio na banda de valência para os nanotubos (3,3) e (5,0), mas para o nanotubo (3,3), observa-se um nível de energia fortemente localizado e ressonante com o fundo da banda de condução. Para o oxigênio entre as ligações de carbono  $C_I$  e de carbono  $C_{II}$  ( $C_I$ -O- $C_{II}$ ), as estruturas eletrônicas de bandas apresentaram modificações na banda de valência e nas proximidades do fundo da banda de condução para ambos os nanotubos (3,3) e (5,0).

Além de considerarmos o defeito de oxigênio substitucional e o defeito de oxigênio intersticial nos nanotubos de  $BC_2N$  *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0), consideramos também a adsorção de um átomo de oxigênio sobre um átomo da rede dos nanotubos de  $BC_2N$  e no centro de um hexágono da rede de um nanotubo de  $BC_2N$  *armchair* (3,3). O átomo de oxigênio foi adsorvido sobre os átomos de boro (O-B), carbono  $C_I$  (O- $C_I$ ), carbono  $C_{II}$  (O- $C_{II}$ ) e nitrogênio (O-N), a uma distância de 1,2 Å da superfície dos nanotubos de  $BC_2N$ . A configuração final dos quatro sítios de adsorção foi a configuração em que o átomo de oxigênio formou duas ligações, ficando com a mesma configuração final dos sítios intersticiais do defeito de oxigênio intersticial.

Para o oxigênio adsorvido sobre o átomo de boro (O-B) e sobre o átomo de carbono  $C_I$  (O- $C_I$ ), a configuração final para esses dois sítios de adsorção foi similar. O átomo de oxigênio ligou-se nos átomos de boro e de carbono  $C_I$ , ficando intersticial entre a ligação de boro e de carbono  $C_I$  (B- $C_I$ ), mas a ligação B- $C_I$  foi rompida para o nanotubo (5,0). Essa configuração é similar a configuração do defeito de oxigênio intersticial entre as ligações de boro e de carbono  $C_I$  [Figura 3.21 (a) e (b)]. Para o oxigênio adsorvido sobre o átomo de carbono  $C_{II}$  (O- $C_{II}$ ), o átomo de oxigênio ligou-se nos átomos de carbono  $C_I$  e de carbono  $C_{II}$ , ficando intersticial entre a ligação  $C_I$ - $C_{II}$ , mas a ligação  $C_I$ - $C_{II}$  foi rompida para o nanotubo (3,3). Essa configuração é similar a configuração do defeito de oxigênio intersticial entre as ligações de carbono  $C_I$  e de carbono  $C_{II}$  [Figura 3.22 (a) e (b)]. Para o oxigênio adsorvido sobre o átomo de nitrogênio (O-N), o átomo de oxigênio ligou-se no átomo de nitrogênio e no átomo de boro, ficando intersticial entre a ligação B-N. Essa configuração é similar a configuração do defeito de oxigênio intersticial entre as ligações de boro e de nitrogênio [Figura 3.21 (c) e (d)].

Como as configurações finais são similares as configurações finais do defeito de oxigênio intersticial, os valores obtidos para as energias de formação são similares, como podemos perceber analisando a tabela 3.6. Os valores de energias de formação do defeito de oxigênio intersticial estão entre parênteses.

Tabela 3.6: Energias de formação ( $E_{form}$ ) para a adsorção de um átomo de oxigênio sobre um átomo da rede dos nanotubos de  $BC_2N$  *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0).

Defeito	Energias de formação (eV)	
	Nanotubo de $BC_2N$ (3,3)	Nanotubo de $BC_2N$ (5,0)
O-B (B-O- $C_I$ )	-0,97 (-1,01)	-1,71 (-1,67)
O- $C_I$ (B-O- $C_I$ )	-1,01 (-1,01)	-1,74 (-1,67)
O- $C_{II}$ ( $C_I$ -O- $C_{II}$ )	-0,80 (-0,08)	-0,13 (-0,06)
O-N (B-O-N)	1,00 (0,10)	0,73 (0,43)

Para o oxigênio adsorvido no centro de um hexágono (O-CH) da rede de um nanotubo de  $\text{BC}_2\text{N}$  *armchair* (3,3), a configuração final foi aquela em que o átomo de oxigênio ligou-se em dois átomos, no átomo de boro e no átomo de carbono  $C_I$ , ficando intersticial entre a ligação B- $C_I$ . Essa configuração é similar a do defeito de B-O- $C_I$ . Como as propriedades eletrônicas foram similares as do defeito de oxigênio intersticial, não apresentaremos os resultados sobre as propriedades eletrônicas.

Podemos perceber que o átomo de oxigênio apresenta preferência em formar duas ligações, devido ao fato de que é um elemento que possui seis elétrons na camada de valência e necessita de dois elétrons para completá-la. Como falado anteriormente, o oxigênio é um elemento que possui alta eletronegatividade apresentando preferência em formar ligações com átomos de boro e de carbono. Analisando as configurações finais da adsorção de um átomo de oxigênio sobre os átomos de boro, carbono  $C_I$ , carbono  $C_{II}$  e nitrogênio, observamos que o oxigênio sempre tenta formar ligações com átomos de boro e com átomos de carbono, evitando formar ligações com átomos de nitrogênio.

Analisando os valores de energias de formação dos defeitos de oxigênio substitucional (Tabela 3.3) e oxigênio intersticial (Tabela 3.5), observamos que os menores valores de energias de formação são obtidos para o defeito de oxigênio intersticial nos nanotubos de  $\text{BC}_2\text{N}$  (3,3) e (5,0). O menor valor de energia de formação para o defeito de oxigênio substitucional é de 0,62 eV para o oxigênio substitucional no sítio do nitrogênio no nanotubo (5,0), enquanto que o menor valor de energia de formação para o defeito de oxigênio intersticial é de -1,67 eV para o oxigênio entre as ligações de boro e de carbono  $C_I$  no nanotubo (5,0). Acreditamos que no processo de crescimento dos nanotubos de  $\text{BC}_2\text{N}$  em uma atmosfera rica em oxigênio, o defeito de oxigênio intersticial seja mais favorável de ser formado nesses nanotubos. Esse resultado é semelhante ao resultado obtido para os defeitos de oxigênio substitucional e intersticial em nanotubos de carbeto de silício (SiC) (SZÁBO; GALI, 2009). Como alguns sítios intersticiais apresentaram valores negativos para as energias de formação, temos que o processo de oxidação dos nanotubos de  $\text{BC}_2\text{N}$  é um processo exotérmico. Isso significa que a oxidação dos nanotubos de  $\text{BC}_2\text{N}$  pode ocorrer naturalmente se os nanotubos forem armazenados em um ambiente rico em oxigênio.

Uma vez investigada a interação de oxigênio atômico com nanotubos de  $\text{BC}_2\text{N}$  *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0) através de defeitos de oxigênio substitucional e oxigênio

intersticial nesses nanotubos, apresentaremos na próxima seção os resultados do estudo teórico da interação de oxigênio molecular com nanotubos de  $\text{BC}_2\text{N}$ .

### 3.4 Interação de oxigênio molecular com nanotubos de $\text{BC}_2\text{N}$

A interação de oxigênio molecular com nanotubos de  $\text{BC}_2\text{N}$  foi investigada através da adsorção de uma molécula de  $\text{O}_2$  na superfície interna e externa de um nanotubo de  $\text{BC}_2\text{N}$  *armchair* (3,3) do tipo II. Para a análise dessa adsorção consideramos que uma única molécula de  $\text{O}_2$  é adsorvida por célula unitária, o que significa que estamos analisando um nanotubo infinito com densidade linear de moléculas de  $\text{O}_2$ . A densidade de moléculas de  $\text{O}_2$  adsorvidas no nanotubo (3,3) é de aproximadamente 0,07 moléculas/Å, ou uma molécula de  $\text{O}_2$  a cada 13,7 Å, que é o comprimento da célula unitária.

Para a adsorção da molécula de  $\text{O}_2$  na superfície interna de um nanotubo de  $\text{BC}_2\text{N}$  (3,3) foram consideradas duas situações:

(i) A adsorção da molécula de  $\text{O}_2$  no centro do nanotubo, com o eixo da molécula paralelo ao eixo do nanotubo de  $\text{BC}_2\text{N}$  (3,3), conforme apresenta a figura 3.29 (a);

(ii) A adsorção da molécula de  $\text{O}_2$  no centro do nanotubo, com o eixo da molécula perpendicular ao eixo do nanotubo de  $\text{BC}_2\text{N}$  (3,3), conforme apresenta a figura 3.29 (b).

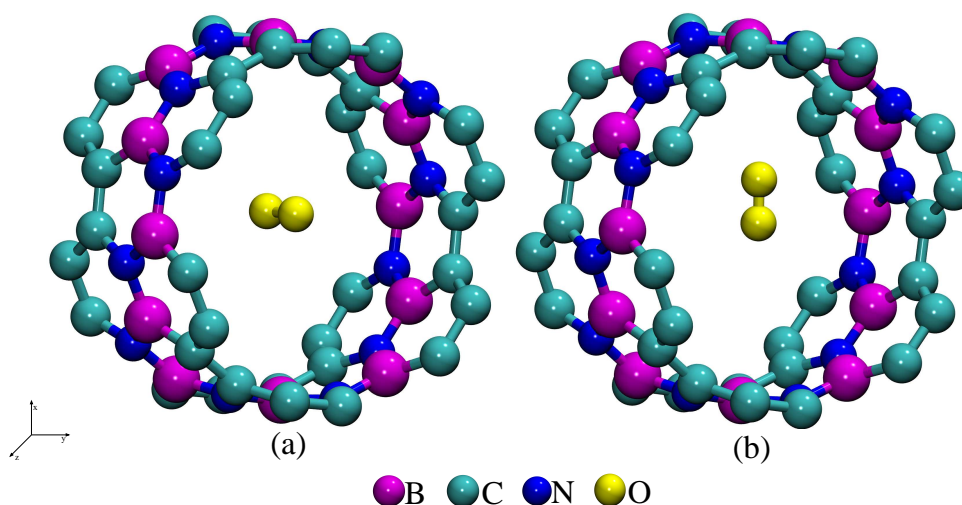


Figura 3.29: Configuração local não otimizada para a adsorção de uma molécula de  $\text{O}_2$  na superfície interna de um nanotubo de  $\text{BC}_2\text{N}$  *armchair* (3,3): (a) com a molécula em uma posição paralela ao eixo do nanotubo e em (b) com a molécula em uma posição perpendicular ao eixo do nanotubo.

A molécula de  $O_2$  é adsorvida inicialmente no centro do nanotubo com uma distância de ligação O-O de 1,23 Å, para a molécula de  $O_2$  paralela ao eixo do nanotubo e com uma distância de ligação O-O de 1,01 Å, para a molécula de  $O_2$  perpendicular ao eixo do nanotubo. Quando o sistema é otimizado, para ambas as posições da molécula de  $O_2$ , não se verifica mudanças significativas. A distância de ligação O-O diminui de 1,23 Å para 1,21 Å, para a molécula de  $O_2$  paralela ao eixo do nanotubo e aumenta de 1,01 Å para 1,23 Å, para a molécula de  $O_2$  perpendicular ao eixo do nanotubo.

Para a adsorção da molécula de  $O_2$  na superfície externa de um nanotubo de  $BC_2N$  (3,3) foram consideradas duas situações:

(i) A adsorção da molécula de  $O_2$  no centro de um hexágono do nanotubo, com o eixo da molécula paralelo ao eixo do nanotubo de  $BC_2N$  (3,3), conforme apresenta a figura 3.30 (a).

(ii) A adsorção da molécula de  $O_2$  no centro de um hexágono do nanotubo, com o eixo da molécula perpendicular ao eixo do nanotubo de  $BC_2N$  (3,3), conforme apresenta a figura 3.30 (b).

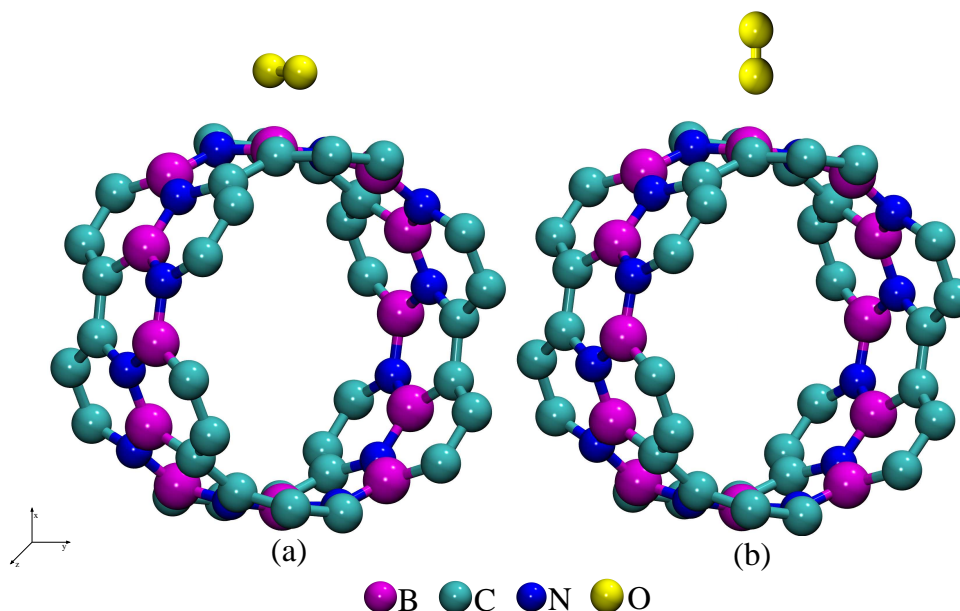


Figura 3.30: Configuração local não otimizada para a adsorção de uma molécula de  $O_2$  na superfície externa de um nanotubo de  $BC_2N$  *armchair* (3,3): (a) com a molécula em uma posição paralela ao eixo do nanotubo e em (b) com a molécula em uma posição perpendicular ao eixo do nanotubo.

A molécula de  $O_2$  é adsorvida inicialmente no centro de um hexágono a uma distância de 1,80 Å da superfície do nanotubo ( $d_{NT-O_2}$ ), quando colocada em uma posição paralela ao eixo do nanotubo e a uma distância de 1,60 Å da superfície do nanotubo,



quando colocada em uma posição perpendicular ao eixo do nanotubo. A distância de ligação O-O é de 1,23 Å, para a posição paralela da molécula de O<sub>2</sub> e de 1,22 Å, para a posição perpendicular da molécula de O<sub>2</sub>. Quando o sistema é otimizado, para ambas as posições da molécula de O<sub>2</sub>, verifica-se algumas mudanças significativas. Para a molécula de O<sub>2</sub> na posição paralela ao eixo do nanotubo, a distância  $d_{NT-O_2}$  aumenta de 1,80 Å para 2,76 Å, com a molécula de O<sub>2</sub> inclinada em torno de 60° em relação ao eixo do nanotubo. A distância de ligação O-O não se altera. Para a molécula de O<sub>2</sub> na posição perpendicular ao eixo do nanotubo, a distância  $d_{NT-O_2}$  aumenta de 1,60 Å para 2,47 Å, com a molécula de O<sub>2</sub> inclinada em torno de 30° em relação ao eixo do nanotubo. A distância de ligação O-O aumenta de 1,22 Å para 1,23 Å.

Observamos que a adsorção da molécula de O<sub>2</sub> no nanotubo de BC<sub>2</sub>N (3,3) não apresenta significativas modificações nas propriedades estruturais do nanotubo (3,3). Para investigarmos se a molécula de O<sub>2</sub> apresenta preferência em ser adsorvida na superfície interna ou externa do nanotubo (3,3), analisaremos a estabilidade da adsorção de uma molécula de O<sub>2</sub> em um nanotubo de BC<sub>2</sub>N (3,3).

#### 3.4.1 Estabilidade da interação de oxigênio molecular com nanotubos de BC<sub>2</sub>N

Para investigarmos a estabilidade da interação de oxigênio molecular com um nanotubo de BC<sub>2</sub>N *armchair* (3,3), calculamos as energias de ligação ( $E_{lig}$ ). Para calcularmos as energias de ligação  $E_{lig}$  quando a molécula de O<sub>2</sub> é adsorvida na superfície interna ou externa do nanotubo, utilizamos a seguinte expressão:

$$E_{lig}[NT + O_2] = E_t[NT + O_2] - E_t[NT] - E_t[O_2], \quad (3.12)$$

onde  $E_t[NT + O_2]$  é a energia total do sistema com a molécula de O<sub>2</sub> adsorvida;  $E_t[NT]$  é a energia total do sistema pristina (sem a molécula de O<sub>2</sub> adsorvida) e  $E_t[O_2]$  é a energia total da molécula de O<sub>2</sub>.

As energias de ligação para a adsorção de uma molécula de O<sub>2</sub> no nanotubo (3,3), encontram-se na tabela 3.7, onde podemos observar que os valores são similares e variam de -0,39 eV a -0,21 eV. Os valores de energias de ligação são todos negativos indicando uma interação atrativa. Observamos também que a adsorção da molécula de O<sub>2</sub> não modifica significativamente as propriedades estruturais e eletrônicas do nanotubo (3,3). Os

menores valores de energias de ligação são para a molécula de  $O_2$  adsorvida na superfície interna do nanotubo (3,3). A configuração mais estável é para a molécula de  $O_2$  adsorvida perpendicularmente ao eixo do nanotubo (3,3) e a segunda configuração mais estável é para a molécula de  $O_2$  adsorvida paralelamente ao eixo do nanotubo (3,3). A molécula de  $O_2$  adsorvida na superfície interna do nanotubo (3,3) apresenta maior interação com o nanotubo em relação à situação na qual é adsorvida na superfície externa do nanotubo (3,3).

Tabela 3.7: Energias de ligação ( $E_{lig}$ ) para a adsorção de uma molécula de  $O_2$  na superfície interna e externa de um nanotubo de  $BC_2N$  *armchair* (3,3).

Configuração	Posição da molécula de $O_2$	Energias de ligação (eV)
(NT+ $O_2$ )	paralela e interna	-0,31
<b>(NT+<math>O_2</math>)</b>	<b>perpendicular e interna</b>	<b>-0,39</b>
(NT+ $O_2$ )	paralela e externa	-0,22
<b>(NT+<math>O_2</math>)</b>	<b>perpendicular e externa</b>	<b>-0,21</b>

As interações entre a molécula de  $O_2$  e o nanotubo (3,3) são interações fracas de longo alcance. Essas interações de longo alcance são responsáveis pelas forças de Van der Waals (VdW), que possuem um papel importante em muitos sistemas químicos. Para considerarmos as interações de Van der Waals em nossos sistemas (NT+ $O_2$ ) utilizamos o funcional B97-D, proposto por Stefan Grimme em 2006 (GRIMME, 2006). Os resultados obtidos utilizando o funcional B97-D se encontram na tabela 3.8, onde os valores entre parênteses são referentes aos valores da tabela 3.7.

Analisando a tabela 3.8, observamos que os valores de energias de ligação são dobrados quando consideramos as interações de Van der Waals em nosso sistema (NT+ $O_2$ ) em relação aos valores entre parênteses. Os menores valores de energia de ligação continuam sendo para a molécula de  $O_2$  adsorvida na superfície interna do nanotubo (3,3). A configuração mais estável é para a molécula de  $O_2$  adsorvida perpendicularmente ao eixo do nanotubo (3,3) e a segunda configuração mais estável é para a molécula de  $O_2$



adsorvida paralelamente ao eixo do nanotubo (3,3).

Tabela 3.8: Energias de ligação ( $E_{lig}$ ) incluindo as dispersões de longo alcance (interações de Van der Waals - VdW) para a adsorção de uma molécula de  $O_2$  na superfície interna e externa de um nanotubo de  $BC_2N$  *armchair* (3,3).

Configuração	Posição da molécula de $O_2$	Energias de ligação VdW (eV)
(NT+ $O_2$ )	paralela e interna	-0,67 (-0,31)
(NT+ $O_2$ )	<b>perpendicular e interna</b>	<b>-0,81 (-0,39)</b>
(NT+ $O_2$ )	paralela e externa	-0,42 (-0,22)
(NT+ $O_2$ )	<b>perpendicular e externa</b>	<b>-0,42 (-0,21)</b>

Analisando a estabilidade da adsorção de uma molécula de  $O_2$  em um nanotubo de  $BC_2N$  (3,3), concluímos que a molécula de  $O_2$  é mais estável de ser adsorvida na superfície interna do nanotubo (3,3) e posicionada com o seu eixo perpendicular ao eixo do nanotubo (3,3). Nesse caso, a interação entre a molécula de  $O_2$  e o nanotubo é uma interação mais forte do que quando é adsorvida na superfície externa do nanotubo (3,3). Os cálculos de energias de ligação considerando as interações de Van der Waals (VdW) apresentaram valores de energias de ligação dobrados em relação aos cálculos que não consideram as interações de Van der Waals.

#### 3.4.2 Propriedades eletrônicas da interação de oxigênio molecular com nanotubos de $BC_2N$

Para analisarmos as propriedades eletrônicas da interação de oxigênio molecular com um nanotubo de  $BC_2N$  *armchair* (3,3), construímos as estruturas eletrônicas de bandas e as densidades de estados projetadas (PDOS).

A figura 3.31 apresenta as estruturas eletrônicas de bandas da adsorção de uma molécula de  $O_2$  em um nanotubo de  $BC_2N$  (3,3). Podemos observar na figura 3.31 que as estruturas de bandas apresentam características semicondutoras com quebra de de-

generescência de *spin*. O nível de Fermi das estruturas de bandas se aproxima do topo da banda de valência fornecendo ao nanotubo características de um semicondutor do tipo *p*.

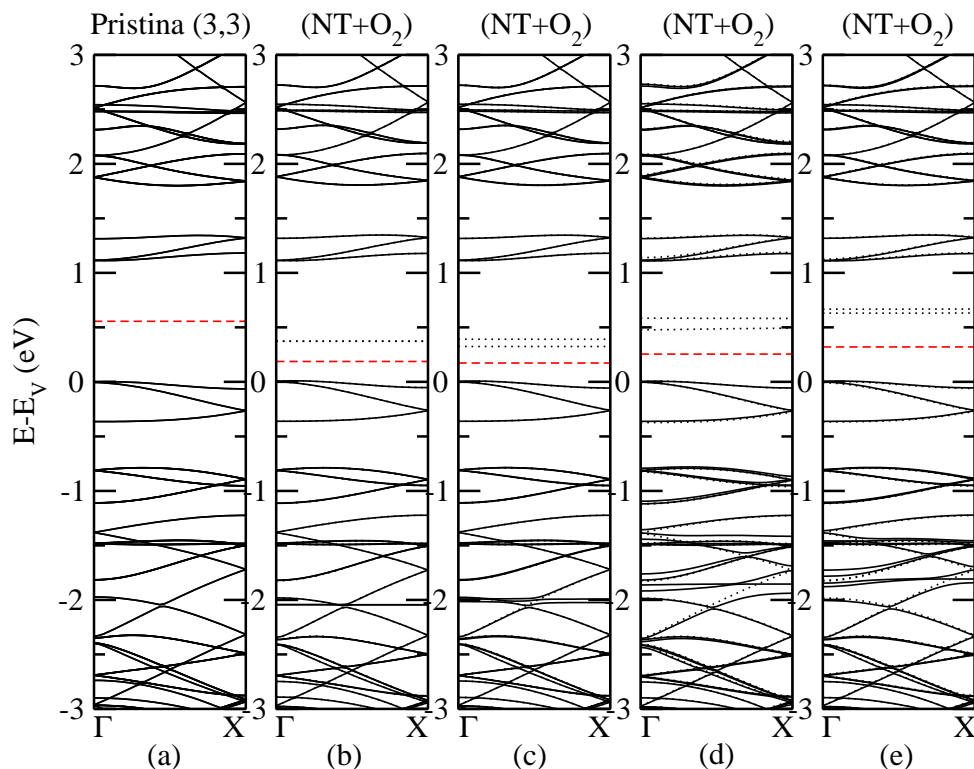


Figura 3.31: Estruturas eletrônicas de bandas de um nanotubo de  $BC_2N$  *armchair* (3,3): (a) sistema pristina; e com a adsorção da molécula de  $O_2$  na superfície interna: (b) com a molécula de  $O_2$  paralela ao eixo do nanotubo e (c) com a molécula de  $O_2$  perpendicular ao eixo do nanotubo; e na superfície externa: (d) com a molécula de  $O_2$  paralela ao eixo do nanotubo e (e) com a molécula de  $O_2$  perpendicular ao eixo do nanotubo. A linha tracejada em vermelho indica o nível de Fermi. O topo da banda de valência foi tomado como referência para o zero da energia.

Para a molécula de  $O_2$  adsorvida na superfície interna e paralela ao eixo do nanotubo, dois níveis profundos de *spin down* são introduzidos no *gap* de energia. Estes dois níveis estão muito próximos e devido a isso, observamos apenas um nível de *spin down* na estrutura eletrônica de bandas [Figura 3.31 (b)]. Para a molécula de  $O_2$  adsorvida na superfície interna e perpendicular ao eixo do nanotubo, observamos dois níveis de *spin down* na estrutura eletrônica de bandas [Figura 3.31 (c)]. Analisando as figuras 3.32 (a) e (b), que apresentam a densidade de estados projetadas (PDOS) sobre a molécula de  $O_2$ , observamos que a banda de valência é um pouco perturbada devido a molécula de  $O_2$ .

Para a molécula de  $O_2$  adsorvida na superfície externa tanto na posição paralela como na posição perpendicular ao eixo do nanotubo (3,3), observamos dois níveis de *spin*

*down* localizados em torno de 0,6 eV acima do topo da banda de valência. Analisando as figuras 3.32 (c) e (d), observamos que a molécula de  $O_2$  introduz pequenas perturbações na banda de valência e na banda de condução.

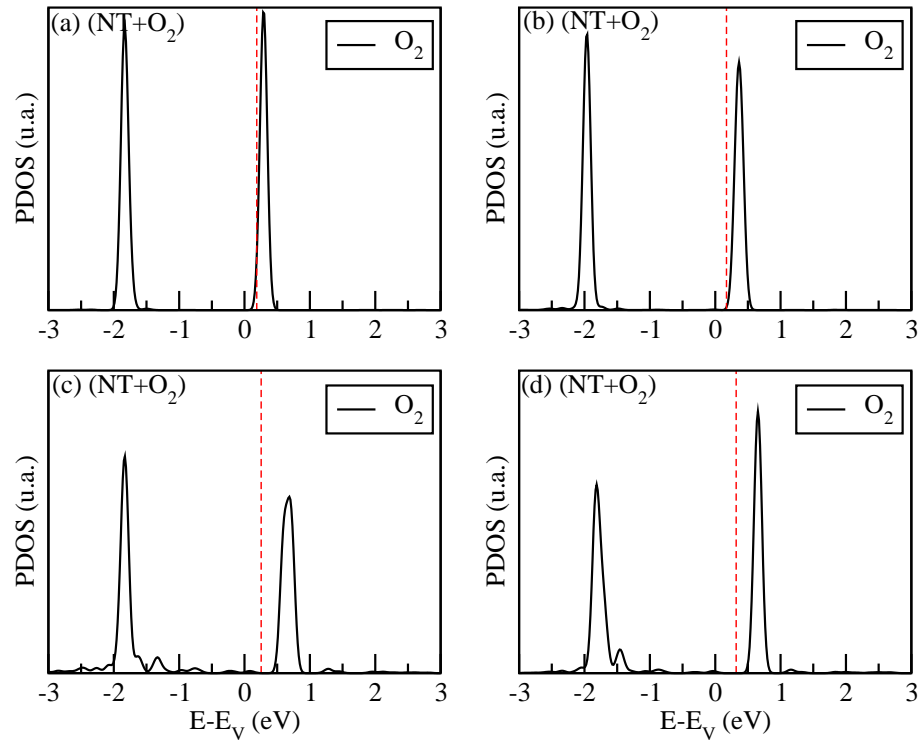


Figura 3.32: Densidades de estados projetadas (PDOS) sobre os orbitais  $2p$  da molécula de  $O_2$  para a adsorção de uma molécula de  $O_2$  em um nanotubo de  $BC_2N$  *armchair* (3,3): na superfície interna [(a) com a molécula de  $O_2$  paralela ao eixo do nanotubo e (b) com a molécula de  $O_2$  perpendicular ao eixo do nanotubo] e na superfície externa [(c) com a molécula de  $O_2$  paralela ao eixo do nanotubo e (d) com a molécula de  $O_2$  perpendicular ao eixo do nanotubo].

A análise das propriedades eletrônicas da adsorção de uma molécula de  $O_2$  em um nanotubo de  $BC_2N$  *armchair* (3,3) mostrou que as estruturas eletrônicas de bandas são pouco modificadas pela presença da molécula na superfície interna ou externa do nanotubo, devido ao fato de ocorrer uma interação fraca entre o nanotubo e a molécula de  $O_2$ . Essa interação é uma interação física, tipo interação de Van der Waals (VdW).

Para verificarmos se ocorre uma interação física entre o nanotubo (3,3) e a molécula de  $O_2$ , construímos as isosuperfícies para as densidades de cargas totais (*up+down*) dos níveis localizados no *gap* de energia e verificamos que a densidade de carga localiza-se somente na molécula de  $O_2$ , não existindo densidade de carga entre o nanotubo e a molécula, ou seja, temos uma ligação muito fraca, do tipo dipolo induzido.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho realizamos um estudo teórico sobre as propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de  $\text{BC}_2\text{N}$  do tipo II com duas configurações diferentes: *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0). Estes nanotubos são semicondutores e possuem um *gap* de energia em torno de 1,0 eV. As suas possíveis aplicações na nanotecnologia são investigadas através da interação desses nanotubos com oxigênio atômico e molecular. A interação com oxigênio atômico foi investigada através de defeitos de oxigênio substitucional e oxigênio intersticial e a interação com oxigênio molecular foi investigada através da adsorção de uma molécula de  $\text{O}_2$  na superfície interna e externa de um nanotubo de  $\text{BC}_2\text{N}$  *armchair* (3,3).

O defeito de oxigênio substitucional foi investigado para quatro sítios substitucionais: oxigênio no sítio do boro ( $\text{O}_B$ ), oxigênio no sítio do carbono  $\text{C}_I$  ( $\text{O}_{CI}$ ), oxigênio no sítio do carbono  $\text{C}_{II}$  ( $\text{O}_{CII}$ ) e oxigênio no sítio do nitrogênio ( $\text{O}_N$ ). Para os quatro sítios substitucionais, a presença do átomo de oxigênio modifica a configuração local, aumentando as distâncias de ligação e causando o rompimento de algumas ligações. Para analisar a estabilidade do defeito calculamos as energias de formação e os resultados mostram que o sítio mais favorável para o defeito de oxigênio substitucional é o oxigênio no sítio do nitrogênio ( $\text{O}_N$ ) e o sítio menos favorável é o oxigênio no sítio do boro ( $\text{O}_B$ ). No sítio do nitrogênio, o átomo de oxigênio formou as mesmas ligações que o átomo de nitrogênio substituído, ou seja, a configuração local é mantida.

As propriedades eletrônicas foram bastante modificadas quando introduzimos o defeito de oxigênio substitucional nos nanotubos de  $\text{BC}_2\text{N}$  e as estruturas eletrônicas de bandas apresentaram níveis doadores rasos para o defeito de  $\text{O}_N$  e níveis no *gap* de energia

para o defeito de  $O_B$ . Para o defeito de  $O_{CI}$ , as estruturas eletrônicas de bandas apresentaram características diferentes para os dois nanotubos, onde a estrutura eletrônica de bandas para o nanotubo (3,3) apresentou níveis doadores rasos com quebra de degenerescência de *spin*, enquanto que para o nanotubo (5,0), a estrutura eletrônica de bandas apresentou características semicondutoras sem quebra de degenerescência de *spin* e um nível profundo no *gap* de energia. Para o defeito de  $O_{CII}$ , as estruturas eletrônicas de bandas apresentaram características semicondutoras com níveis de defeitos vazios e ocupados no *gap* de energia.

O defeito de oxigênio intersticial foi investigado para quatro sítios intersticiais: oxigênio entre as ligações dos átomos de boro e de carbono  $C_I$  (B-O- $C_I$ ), oxigênio entre as ligações dos átomos de boro e de nitrogênio (B-O-N), oxigênio entre as ligações dos átomos de carbono  $C_I$  e de carbono  $C_{II}$  ( $C_I$ -O- $C_{II}$ ) e oxigênio entre as ligações dos átomos de nitrogênio e de carbono  $C_{II}$  (N-O- $C_{II}$ ). Em todos os sítios intersticiais, o átomo de oxigênio formou duas ligações e em três desses sítios, essas ligações causaram um deslocamento radial para fora do nanotubo dos átomos de boro, carbono  $C_I$ , nitrogênio e carbono  $C_{II}$  que formaram ligações com o átomo de oxigênio. Os cálculos de energias de formação mostraram que o oxigênio entre as ligações de boro e de carbono  $C_I$  (B-O- $C_I$ ) é o sítio mais favorável para o defeito de oxigênio intersticial e o oxigênio entre as ligações de nitrogênio e de carbono  $C_{II}$  (N-O- $C_{II}$ ) é o sítio menos favorável. Isso deve-se ao fato de que o oxigênio possui eletronegatividade próxima a do nitrogênio, apresentando preferência em formar ligações com átomos de boro e de carbono do que com átomos de nitrogênio. As propriedades eletrônicas foram pouco modificadas em comparação com os sistemas prístina (3,3) e (5,0), principalmente para o defeito de oxigênio intersticial no nanotubo (5,0). A presença do átomo de oxigênio introduz níveis na banda de valência e níveis pouco dispersos ressonantes na banda de condução, para o nanotubo (3,3).

A análise dos valores de energias de formação dos defeitos de oxigênio substitucional e oxigênio intersticial, mostram que os maiores valores de energias de formação são obtidos para o defeito de oxigênio substitucional, indicando a baixa probabilidade de formar este tipo de defeito. Como alguns sítios intersticiais apresentaram valores negativos para as energias de formação, temos que o processo de oxidação dos nanotubos de  $BC_2N$  é um processo exotérmico, significando que a oxidação dos nanotubos de  $BC_2N$  pode ocorrer naturalmente quando os nanotubos forem armazenados em um ambiente rico oxigênio.

Para a interação de oxigênio molecular com nanotubos de  $BC_2N$  consideramos a adsorção da molécula na superfície interna e externa do nanotubo, com o seu eixo posicionado paralelamente ou perpendicularmente ao eixo do nanotubo. As propriedades estruturais não apresentaram significativas modificações devido a adsorção da molécula de  $O_2$ . Os cálculos de energias de ligação apresentaram valores menores para a molécula de  $O_2$  adsorvida na superfície interna do que na superfície externa. Na superfície interna e com o eixo da molécula perpendicular ao eixo do nanotubo é a configuração mais favorável, pois as interações entre o nanotubo e a molécula de  $O_2$  são interações mais fortes. Concluimos que as interações entre o nanotubo e a molécula são interações físicas, tipo interações de Van der Waals (VdW). Quando consideramos os cálculos das forças de Van der Waals, os resultados de energias de ligação mostram também que a molécula de  $O_2$  é mais estável de ser adsorvida na superfície interna do nanotubo, com o seu eixo posicionado perpendicularmente ao eixo do nanotubo. A inclusão destas forças de Van der Waals faz com que os valores de energias de ligação sejam dobrados, mostrando que as forças de Van der Waals são responsáveis pela interação de uma molécula estável e apolar com a superfície de um nanotubo de  $BC_2N$ .

Concluimos que os nanotubos de  $BC_2N$  serão oxidados se forem crescidos numa atmosfera rica em oxigênio. Esse processo de oxidação ocorrerá através de defeitos de oxigênio intersticial e da adsorção de uma molécula de  $O_2$  na superfície dos nanotubos. O estudo teórico desses processos de oxidação mostrou que as propriedades eletrônicas são pouco modificadas, mostrando que os nanotubos de  $BC_2N$  são mais resistentes à oxidação do que os nanotubos de carbono.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AN, W.; WU, X.; ZENG, X.C. Adsorption of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, and NO<sub>2</sub> on ZnO Nanotube: A Density Functional Theory Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 5747, 2008.

AQEL, A. et al. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation . **Arabian Journal of Chemistry**, *Article in press*, 2010.

BADZIAN, A.R. Proceedings of the International Conference on Chemical Vapor Deposition. **American Nuclear Society**, v. 3, 1972.

BAKER, R.T.K. Catalytic growth of carbon filaments. **Carbon**, v. 27, p. 315, 1989.

BECK, A.D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlations functionals. **Journal Chemical Physics**, v. 107, p. 8554, 1997.

BETHUNE, D.S. et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with singleatomic-layer walls. **Nature**, v. 363, p. 605, 1993.

BLASE, X. et al. Stability and Band Gap Constancy of Boron Nitride Nanotubes. **Europhysics Letters**, v. 28, p. 335, 1994.

BORN, M.; OPPENHEIMER, J.R. **Annalen der Physik Leipzig**, v. 84, p. 457, 1927.

CEPERLEY, D.M.; ALDER, B.J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. **Physical Review Letters**, v. 45, p. 566, 1980.

CHEN, Y. et al. Boron nitride nanotubes: Pronounced resistance to oxidation. **Applied Physics Letters**, v. 84, p. 2430, 2004.

CHEN, Y. et al. Theoretical study of O<sub>2</sub> adsorption and reactivity on single-walled boron nitride nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 449, p. 149, 2007.

CHOPRA, N.G. et al. Boron Nitride Nanotubes. **Science**, v. 269, p. 966, 1995.

COLLINS, P.G. et al. Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes. **Science**, v. 287, p. 1801, 2000.

CORDERO, B. et al. Covalent radii revisited. **Dalton Transactions**, p. 2832, 2008.

ENOUZ, S. et al. C-BN Patterned Single-Walled Nanotubes Synthesized by Laser Vaporization. **Nano Letters**, v. 7, p. 1856, 2007.

FERMI, E. **Z. Phys.**, v. 48, p. 73, 1928.

FEYNMAN, R.P. Forces in Molecules. **Physical Review**, v. 56, p. 340, 1939.

FEYNMAN, R.P. There's plenty of room at the bottom. **Journal of Microelectromechanical Systems**, v. 1, p. 60, 1992.

GANJI, M.D.; AHAZ, B. First Principles Simulation of Molecular Oxygen Adsorption on SiC Nanotubes. **Communications in Theoretical Physics**, v. 53, p. 742, 2010.

GIANNOZZI, P.; CAR, R.; SCOLES, G. Oxygen adsorption on grafite and nanotubes. **Journal of Chemical Physics**, v. 118, p. 1003, 2003.

GRIMME, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. **Journal of Computational Chemistry**, v. 25, p. 1463, 2004.

GRIMME, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. **Journal of Computational Chemistry**, v. 27, p. 1787,



2006.

HAMADA, N.; SAWADA, S.; OSHIYAMA, A. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. **Physical Review Letters**, v. 68, p. 1579, 1992.

HAMANN, D.R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. **Physical Review Letters**, v. 43, p. 1494, 1979.

HELLMANN, H. **Einführung in die Quantenchemie**, 1937.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review B**, v. 864, p. 136, 1964.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56, 1991.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, p. 603, 1993.

JHI, S.; LOUIE, S.G.; COHEN, M.L. Electronic Properties of Oxidized Carbon Nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 85, p. 1710, 2000.

JUNQUERA, J. et al. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. **Physical Review B**, v. 64, p. 235111, 2001.

KANER, R.B. et al. Boron-carbon-nitrogen materials of graphite-like structure. **Materials Research Bulletin**, v. 22, p. 399, 1987.

KERKER, G.P. Non-singular atomic pseudopotentials for solid-state applications. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 13, p. L189, 1980.

KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. **Physical Review Letters**, v. 48, p. 1425, 1982.

KOHN, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. **Reviews of Modern Physics**, v.71, n.5, p. 1253, 1999.

KOHN, W.; SHAM, L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, p. A133, 1965.

KONG, J. et al. Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors. **Science**, v. 287, p. 622, 2000.

KROTO, H.W. et al.  $C_{60}$ : Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162, 1985.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, p. 785, 1988.

LIANG, R.; ZHANG, Y.; ZHANG, J. Adsorption of oxygen molecular on pristine and defected SiC nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 282, 2010.

LIU, A.Y.; WENTZCOVITCH, R.M.; COHEN, M.L. Atomic Arrangement and electronic structure of  $BC_2N$ . **Physical Review B**, v. 39, p. 1760, 1989.

LIU, H.J. et al. Density functional study of oxygen adsorption on 4-Å carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 72, p. 075437-1, 2005.

LOISEAU, A. et al. Boron Nitride Nanotubes with Reduced Numbers of Layers Synthesized by Arc Discharge. **Physical Review Letters**, v. 76, p. 4737, 1996.

MIWA, R.H.; VEIGA, R.G.A.; SRIVASTAVA, G.P. Structural, electronic, and magnetic properties of pristine and oxygen-adsorbed graphene nanoribbons. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 5776, 2010.

MIYAMOTO, Y. et al. Chiral tubules of hexagonal BC<sub>2</sub>N. **Physical Review B**, v. 50, p. 4976, 1994.

MONKHORST, H.J.; PACK, J.D. Special points of Brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, p. 5188, 1976.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, p. 666, 2004.

OLIVEIRA, I.S.S. **Estudo *ab initio* de impurezas de B e N em nanofio de SiC**. 2008. 96f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.

PALANDI, J. **Introdução ao Método do Funcional da Densidade**. 2004. 34f. Monografia (Exame de Qualificação para Doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2004.

PAN, H.; FENG, Y.P.; LIN, J. *Ab initio* study single-wall BC<sub>2</sub>N nanotubes. **Physical Review B**, v. 74, p. 045409-1, 2006.

PERDEW, J.P.; BURKE, S.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 3865, 1996.

PERDEW, J.P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation for the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, v. 45, p. 13244, 1992.

PERDEW, J.P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, p. 5048, 1981.

QI, J.L. et al. Influence of oxygen on the growth of carbon nanotubes. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 41, p. 205306, 2008.

RIGO, V.A. **Estudo Teórico de Nanofitas de Grafeno dopadas com Ni e Mn.** 2010. 200f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

ROSSATO, J. **Estabilidade e Propriedades Eletrônicas em Nanotubos de  $BC_2N$ .** 2009. 122f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

RUBIO, A.; CORKILL, J.L.; COHEN, M.L. Theory of graphitic boron nitride nanotubes. **Physical Review B**, v. 49, p. 5081, 1994.

SANKEY, F.; NIKLEWSKI, D.J. Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. **Physical Review B**, v. 40, p. 3979, 1999.

SANTOS, C.L. **Estudo do Parâmetro de Ordem e do Momento Magnético em Borocarbeto Pseudoquaternários.** 2007. 102f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007.

SILVA, L.A. et al. Electronic and Structural Properties of Oxygen-Doped BN Nanotubes. **IEEE Transactions on Nanotechnology**, v. 5, p. 517, 2006.

SOLER, J.M. et al. The SIESTA method for *ab initio* order-N materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, p. 2745, 2002.

STEPHAN, O. et al. Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen. **Science**, v. 266, p. 1683, 1994.

SZABÓ, Á.; GALI, A. Effect of oxygen on single-wall silicon carbide nanotubes studied by first-principles calculations. **Physical Review B**, v. 80, p. 075425-1, 2009.

TCHERNATINSKY, A. et al. Adsorption of oxygen molecules on individual single-wall

carbon nanotubes. **Journal of Applied Physics**, v. 99, p. 034306-1, 2006.

TERRONES, M. et al. Pyrolytically grown  $B_xC_yN_z$  nanomaterials: nanofibers and nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 257, p. 576, 1996.

TROULLIER, N.; MARTINS, J.L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical Review B**, v. 43, p. 1993, 1991.

THOMAS, L.H. The calculation of atomic fields. **Proc. Camb. Phil. Soc.**, v. 23, p. 542, 1926.

VIANNA, J.D.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.

WENG-SIEH, Z. et al. Synthesis of  $B_xC_yN_z$  nanotubules. **Physical Review B**, v. 51, p. 11229, 1995.

YU, J. et al. Semiconducting boron carbonitride nanostructures: Nanotubes and nanofibers. **Applied Physics Letters**, v. 77, p. 1949, 2000.

YU, S.S.; ZHENG, W.T.; JIANG, Q. Oxidation of Graphene Nanoribbon by Molecular Oxygen. **IEEE Transactions on Nanotechnology**, v. 7, p. 628, 2008.