

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

ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO DE
FLÚOR EM NANOESTRUTURAS DE BC_2N

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Rafael de Carvalho Barbosa

Santa Maria, RS, Brasil
2011

ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO DE FLÚOR EM NANOESTRUTURAS DE BC_2N

por

Rafael de Carvalho Barbosa

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

Orientador: Prof. Dr. 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
FLÚOR EM NANOESTRUTURAS DE BC_2N**

elaborada por
Rafael de Carvalho Barbosa

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

COMISSÃO EXAMINADORA:

Rogério José Baierle, Dr. (Presidente/Orientador)

Érico Marlon de Moraes Flores, Dr. (UFSM)

Ivana Zanella da Silva, Dr^a. (UNIFRA)

Santa Maria, 9 de setembro de 2011.

Com amor à Andressa, aos meus pais e ao meu irmão.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho só pode ser realizado a partir da colaboração de várias pessoas. Dentre essas pessoas, merecem destaque as seguintes:

O professor Rogério José Baieler, pela orientação e pelos ensinamentos adquiridos durante o período de iniciação científica e durante o mestrado;

Os professores do departamento de física da UFSM pelo conhecimento adquirido durante a graduação e pós graduação;

Todos os colegas do Laboratório de Estrutura Eletrônica dos Materiais, pelo companheirismo durante todo esse tempo;

Todos amigos espalhados por aí que, de certa forma, sempre me incentivaram para realizar meus estudos;

Minha família toda, em especial a tia Jeanne que sempre me apoiou, desde a minha vinda para Santa Maria até hoje;

A Andressa, por tudo que ela representa pra mim, por seu amor, apoio sempre e pelos conhecimentos de química adquiridos;

Os meus pais Airton e Ana Mara e ao meu irmão Leonardo, que sem eles nada disso seria possível.

A todas essas pessoas, meus sinceros agradecimentos.

*Um sonho que se sonha só
é só um sonho que se sonha só
mas sonho que se sonha junto é realidade ...*

Raul Seixas

RESUMO

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

ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO DE FLÚOR EM NANOESTRUTURAS DE BC_2N

AUTOR: Rafael de Carvalho Barbosa

ORIENTADOR: Rogério José Baierle

Local e data da Defesa: Santa Maria, 9 de setembro de 2011.

Nesse trabalho realizamos o estudo teórico da adsorção de flúor em nanoestruturas de BC_2N . A interação de flúor com as nanoestruturas de BC_2N foi estudada a partir da adsorção de flúor atômico em nanotubos de diferentes quiralidades, *zigzag* (5,0) e *armchair* (3,3), além da monocamada. Usamos cálculos de primeiros princípios dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT), levando em consideração os efeitos de polarização de *spin*. Para o termo de troca e correlação, utilizamos a aproximação do gradiente generalizado (GGA) e para descrever a interação elétron-carço utilizamos a aproximação do pseudopotencial. A densidade de carga é obtida resolvendo-se as equações de Kohn-Sham de maneira autoconsistente, com as funções de onda de Kohn-Sham expandidas em uma combinação linear de orbitais atômicos. Nossos resultados mostram que para a adsorção de um átomo de flúor, a configuração mais estável ocorre quando o átomo de flúor é adsorvido sobre o átomo de boro (F_B). As configurações com adsorção de flúor em carbono (F_{CI} e F_{CII}) são menos favoráveis do que a adsorção F_B , enquanto que a reação F_N é instável. Quando o átomo de flúor é adsorvido nas nanoestruturas de BC_2N a configuração local é modificada. Observa-se que o átomo ligado ao átomo de flúor desloca-se para fora da superfície dos nanotubos e em relação à monocamada temos um deslocamento deste átomo para fora da sua superfície. As propriedades eletrônicas apresentam características semelhantes em ambos os nanotubos e também para a monocamada. A configuração F_{CII} faz com que as nanoestruturas de BC_2N apresentem características aceitadoras e a configuração F_{CI} faz com que essa estrutura apresente características doadoras. Para a adsorção de flúor na configuração mais estável temos níveis rasos presentes na estrutura de bandas. Quando é feita a variação da densidade de flúor em uma monocamada de BC_2N , a configuração mais estável é obtida quando os átomos de flúor são adsorvidos sobre átomos de boro formando uma linha, e na região do topo da banda de valência níveis de defeito podem ser observados. Em relação às propriedades eletrônicas é possível observar que em todas as estruturas ocorre uma perturbação no fundo da banda de condução. Na região do topo da banda de valência níveis de defeitos podem ser observados. Onde podemos observar que essas estruturas apresentam características de semicondutor do tipo-*p* para baixas densidades de flúor e metálicas para altas densidades.

Temos que a adsorção de flúor provoca uma quebra de degenerescência de *spin* o que faz com que o sistema apresente um momento magnético de *spin*. O valor absoluto desse momento magnético de *spin* depende da densidade de flúor adsorvido.

Palavras-chave: Teoria do Funcional da Densidade, Nanoestruturas de BC_2N , flúor.

ABSTRACT

Master Dissertation
Program of Graduation on Physics
Federal University of Santa Maria

THEORETICAL STUDY OF FLUORINE ADSORPTION IN BC_2N NANOSTRUCTURES

AUTHOR: RAFAEL DE CARVALHO BARBOSA

ADVISOR: ROGÉRIO JOSÉ BAIERLE

Place and Date: Santa Maria, september 9th 2011.

In this work we perform a theoretical study about fluorine adsorption in BC_2N nanostructures. The fluorine interaction with the BC_2N nanostructures was studied using only atomic fluorine on two nanotubos with different chiralities (zigzag(5,0) and armchair(3,3)) and a monolayer. We used first principles calculations based on the density functional theory (DFT) taking account the effects of the spin polarization. For the exchange and correlation term, we use the generalized gradient approximation (GGA) and to describe the electron-ion interaction we use the pseudopotential approximation. The charge density is obtained solving the self-consistent Kohn-Sham equations and to represent the Kohn-Sham wave functions a linear combination of atomic orbital is used. Our results show that when a single fluorine atom is adsorbed, the most stable configuration occurs when the fluorine atom is adsorbed on the boron atom (F_B). The configurations with the fluorine adsorbed on carbon atom (F_{CI} and F_{CII}) are less stable than the F_B configuration and the F_N reaction is unstable. When the fluorine atom is adsorbed in BC_2N nanostructure the local configuration is modified. It is observed that the atom bonded to the fluorine atom moves outward from the surface of the nanotubes and the monolayer. The electronic properties present similar characteristics in both nanotubes and also in the monolayer. The F_{CII} configuration introduce acceptors properties in a BC_2N nanostructures and the F_{CI} configuration introduce donor properties. The fluorine adsorption in the most stable configuration gives rise to electronic levels in the band gap. When we investigated the BC_2N monolayer with different fluorine coverage, the most stable configuration is obtained when the fluorine atoms are adsorbed on the boron atoms, forming a line. Defects levels are observed near to the top of the valence band and the system exhibit a p-type semiconductor character to low fluorine density and metallic character to the high fluorine density. We observe that the fluorine adsorption induces spin polarization effects in BC_2N nanostructures leaving the system to present a spin magnetic moment. The absolute value of the spin magnetic moment depends on the density of fluorine adsorbed.

Keywords: Density Functional Theory, BC_2N nanostructures, fluorine.

Lista de Figuras

1.1	Geometria do Fullerenos C_{60}	19
1.2	Figura (a): Nanotubo de Carbono de paredes múltiplas - MWNT e na figura (b): Nanotubo de Carbono de parede simples - SWNT.	20
1.3	Rede Hexagonal do Grafeno	21
1.4	Modelos de SWNT: (a) nanotubo <i>zigzag</i> , (b) <i>armchair</i> e (c) nanotubo quiral	22
1.5	Estruturas para a camada de BC_2N . (a) Estrutura do tipo I, (b) Estrutura do tipo II, (c) Estrutura do tipo III e (d) Zona de Brillouin para uma célula unitária de 8 átomos, destacado em (a)-(c), para a monocamada de BC_2N	26
1.6	Imagem dos nanotubos de carbono obtidos por Iijima (IJIMA, S. 1991) 27	
3.1	Distâncias de ligação para os nanotubos (a) <i>zigzag</i> (5,0) e em (b) <i>armchair</i> de BC_2N do tipo II	48
3.2	Estruturas de banda para os nanotubos de BC_2N na forma pristina. (a) Nanotubo de BC_2N <i>armchair</i> e (b) Nanotubo de BC_2N <i>zigzag</i> . A linha tracejada representa o nível de Fermi.	49
3.3	Densidades de estados projetada para (a) nanotubo <i>zigzag</i> e nanotubo (b) <i>armchair</i> . A linha tracejada representa o nível de Fermi.	50
3.4	Adsorção de um átomo de flúor em nanotubos de BC_2N <i>zigzag</i> . Na figura (a) temos a representação de um átomo de flúor adsorvido sobre o átomo de boro, (b) um átomo de flúor adsorvido sobre o átomo de carbono do tipo II e (c) um átomo de flúor adsorvido sobre o átomo de carbono do tipo I.	52
3.5	Adsorção de um átomo de flúor em nanotubos de BC_2N <i>armchair</i> . Na figura (a) temos a representação de um átomo de flúor adsorvido sobre o átomo de boro, (b) um átomo de flúor adsorvido sobre o átomo de carbono do tipo II e (c) um átomo de flúor adsorvido sobre o átomo de carbono do tipo I.	52

3.6	Estrutura de bandas para os nanotubos (5,0) e (3,3). Na figura (a) temos a representação do nanotubo (5,0) na forma pristina. Na figura (b) está representado a estrutura de bandas para a configuração F_B para esse mesmo nanotubo. Na figura (c) está representada a estrutura de bandas para o nanotubo (3,3) em sua forma pristina e na figura (d) a estrutura de bandas para a adsorção de flúor (F_B) para esse nanotubo. A linha tracejada representa o nível de Fermi	56
3.7	Densidades de Estado Projetada sobre o átomo de flúor para os nanotubos (a) <i>zigzag</i> e (b) <i>armchair</i> . A linha pontilhada representa o nível de Fermi.	56
3.8	Estrutura de bandas para os nanotubos (5,0) e (3,3). Na figura (a) temos a representação do nanotubo (5,0) na forma pristina. Na figura (b) está representado a estrutura de bandas para a configuração F_{CII} para esse mesmo nanotubo. Na figura (c) está representada a estrutura de bandas para o nanotubo (3,3) em sua forma pristina e na figura (d) a estrutura de bandas para a adsorção de flúor (F_{CII}) para esse nanotubo. A linha tracejada representa o nível de Fermi.	57
3.9	Densidades de estado total para os nanotubos (a) <i>zigzag</i> e (b) <i>armchair</i> . A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi para o sistema F_{CI}	58
3.10	Isosuperfícies para as densidades de cargas totais (<i>up+down</i>) para os nanotubos (a) <i>zigzag</i> e (b) <i>armchair</i> referente ao nível de defeito V_1 para ambos os nanotubos. A isosuperfície usada foi de $0,0015 e/\text{Å}^3$	58
3.11	Estrutura de bandas para os nanotubos (5,0) e (3,3). Na figura (a) temos a representação do nanotubo (5,0) na forma pristina. Na figura (b) está representado a estrutura de bandas para a configuração F_{CI} para esse mesmo nanotubo. Na figura (c) está representada a estrutura de bandas para o nanotubo (3,3) em sua forma pristina e na figura (d) a estrutura de bandas para a adsorção de flúor (F_{CI}) para esse nanotubo. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.	59
3.12	Densidades de estado total para os nanotubos (a) <i>zigzag</i> e (b) <i>armchair</i> . A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi para o sistema F_{CI}	60
3.13	Isosuperfícies para as densidades de cargas totais para o nanotubo <i>zigzag</i> . Na figura (a) é apresentada a isosuperfície referente ao nível de defeito C_1 e em (b) a isosuperfície para o nível C_2 . A isosuperfície usada foi de $0,0015 e/\text{Å}^3$	61
3.14	Isosuperfícies para as densidades de cargas totais para o nanotubo <i>armchair</i> . Na figura (a) é apresentada a isosuperfície referente ao nível de defeito C_1 e em (b) a isosuperfície para o nível C_2 . A isosuperfície usada foi de $0,0015 e/\text{Å}^3$	61
3.15	(a) Representação de uma monocamada de BC_2N usada como célula unitária. Em (b) é zona de Brillouin utilizada e em (c) a estrutura de bandas para essa configuração.	62

3.16	Estrutura de bandas para a monocamada de BC_2N . Na figura (a) está representada a estrutura de bandas para a forma pristina, já em (b) é mostrada a estrutura de bandas para a configuração F_B e em (c) é mostrada a estrutura de bandas para a configuração F_{CII}	65
3.17	Densidades de estados para uma monocamada de BC_2N . A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi para o sistema F_B	65
3.18	Densidades de estado projetada (PDOS) para a monocamada de BC_2N . A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi para o sistema investigado	66
3.19	Diferença entre as densidades de carga ($\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$) para a monocamada de BC_2N . A figura (a) mostra essa densidade para a adsorção F_B e a figura (b) mostra essa densidade para a adsorção F_{CII} . A isosuperfície utilizada foi de $0.0015 e/\text{Å}^3$, e está na cor laranja para as positivas e em violeta para as negativas.	67
3.20	Estrutura de bandas para a adsorção de dois átomos de flúor em nanotubos de BC_2N <i>zigzag</i> . Na figura (a) temos a representação da estrutura de bandas do sistema pristina, em (b) temos a representação $F_{CI} - F_B$, já na figura (c) temos a representação $F_{CII} - F_B$. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.	70
3.21	Densidades de estado para um nanotubo de BC_2N <i>zigzag</i> com adsorção de dois átomos de flúor. Na figura (a) temos a densidade de estados para a configuração $F_{CI} - F_B$ e na figura (b) temos a densidade de estados total para a configuração $F_{CII} - F_B$. A linha tracejada representa o nível de Fermi.	71
3.22	Isosuperfícies para a densidade de cargas em nanotubos de BC_2N com adsorção de dois átomos de flúor. A figura (a) mostra essa densidade para o nível C_1 na configuração $F_{CI} - F_B$. Já a figura (b) mostra a densidade de carga para o nível V_1 na adsorção $F_{CII} - F_B$, enquanto que na figura (c) temos a representação para o nível V_2 na adsorção $F_{CII} - F_B$. A isosuperfície utilizada foi de $0,0015 e/\text{Å}^3$, e está representada na cor laranja.	72
3.23	Estrutura de bandas para a adsorção de dois átomos de flúor em nanotubos de BC_2N <i>zigzag</i> . Na figura (a) temos a representação da estrutura de bandas para o sistema pristina, em (b) temos a representação $F_B - F_{B1}$, já na figura (c) temos a representação $F_B - F_{B2}$ e na figura (d) a representação de $F_B - F_{B3}$. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.	73
3.24	Na figura (a) temos a representação de uma monocamada de BC_2N com 32 átomos usada como célula unitária e em (b) é mostrada a estrutura de bandas correspondente a essa estrutura.	74
3.25	Estrutura de bandas para a monocamada de BC_2N com 32 átomos. Na figura (a) temos a representação para o sistema pristina e na figura (b) temos a representação para a configuração F1. A linha tracejada indica o nível de Fermi.	76

3.26	Densidade de estados total para a configuração F1. A linha preta representa o <i>spin up</i> e a linha vermelha o <i>spin down</i> e a diferença <i>up-down</i> é representada pela linha azul. A linha pontilhada representa o nível de Fermi.	77
3.27	Densidade de carga para uma monocamada de BC_2N . Na figura (a) temos a representação da configuração F1 e em (b) a representação da configuração F4. A isosuperfície utilizada foi de $0,008 e/\text{\AA}^3$. Na cor marrom está representada a parte positiva e em laranja a parte negativa da densidade de carga.	77
3.28	Estrutura de bandas para uma monocamada de BC_2N com célula unitária de 32 átomos. Na figura (a) temos a representação do sistema pristina, já em (b) está representada a configuração F1, em (c) a configuração F2, em (d) a configuração F2a, em (e) a configuração F4, em (f) a configuração F6 e em (g) a configuração F8. A linha tracejada representa o nível de Fermi.	78

Lista de Tabelas

3.1	Energias de adsorção em eV, de flúor em nanotubos de BC_2N <i>zigzag</i> e <i>armchair</i>	55
3.2	Energias de adsorção em eV para uma monocamada de BC_2N	64
3.3	Energias de adsorção em eV para a adsorção de dois átomos de flúor em nanotubos de BC_2N <i>zigzag</i>	70
3.4	Energias de adsorção por átomo em eV para a variação da densidade de flúor em uma monocamada de BC_2N	75
3.5	Momento magnético para uma monocamada de BC_2N fluorada.	78

Sumário

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Formas Alotrópicas do Carbono	17
1.1.1	Grafite e Diamante	18
1.1.2	Fulerenos	18
1.1.3	Nanotubos de Carbono	19
1.2	Grafeno	21
1.3	A Química dos Elementos: Carbono, Boro e Nitrogênio . . .	22
1.4	Estrutura cristalina do C, BN e BCN	23
1.5	Materiais do tipo $B_xC_yN_z$	24
1.6	Técnicas de Produção de Nanotubos	25
1.7	Adsorção de flúor em Nanoestruturas de BC_2N	27
2	METODOLOGIA	29
2.1	Equação de Schrödinger para Sistemas Multieletrônicos . . .	30
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	31
2.3	Teoria do Funcional da Densidade	32
2.4	Teoremas de Hohenberg e Kohn	33
2.5	Equações de Kohn-Sham	34
2.6	Polarização de Spin e DFT	38
2.7	Aproximação para o funcional de troca e correlação	39
2.8	Teoria do Pseudopotencial	41
2.9	Funções de Base	43
2.10	O código Computacional SIESTA	45
3	RESULTADOS	47
3.1	Introdução	47
3.2	Nanotubos de BC_2N	48
3.3	Adsorção de flúor em nanotubos de BC_2N	50
3.3.1	Análise estrutural e energética	51
3.3.2	Propriedades Eletrônicas	55
3.4	Monocamada de BC_2N	61
3.5	Adsorção de flúor em uma monocamada de BC_2N	62

3.5.1	Análise estrutural e energética	63
3.5.2	Propriedades eletrônicas	64
3.6	Adsorção de dois átomos de flúor por célula unitária	67
3.6.1	Análise estrutural e energética	68
3.6.2	Propriedades eletrônicas	70
3.7	Variação da concentração de flúor em uma monocamada de <i>BC₂N</i>	73
4	CONCLUSÕES	80

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Um dos principais objetivos do ser humano é a busca pela melhora do ambiente em que vive, utilizando-se do conhecimento adquirido por suas experiências e curiosidades. Vários acontecimentos podem exemplificar essa afirmação, como a descoberta do fogo, a escrita e, mais recentemente, as revoluções industriais. A primeira revolução industrial (séc. XVIII), se caracteriza basicamente pela criação da máquina a vapor. Já a segunda revolução é uma expansão da primeira, com a comercialização de produtos industrializados como automóvel, televisores, etc... . A terceira revolução é a chamada revolução tecnocientífica, que integra ciência, tecnologia e produção.

Por meados do século XX, essa nova fase apresenta processos tecnológicos, integrando ciência e sociedade. Uma das invenções mais importante acontece na área dos semicondutores, os quais possibilitaram um grande avanço científico-tecnológico. Pode-se citar o trabalho de Bardeen, Brattain e Shockley em 1947 sobre transistor. Devido a esse trabalho, tais físicos receberam o prêmio nobel em 1956 (BARDEEN, J.; BRATTAIN, W.; SCHOCKLEY, W.; 1965).

Em princípio esse transistor não despertou grande interesse, devido ao seu elevado custo econômico. Porém, os trabalhos de Bardeen e colaboradores serviram de motivação para outros cientistas da área. Com isso, outros tipos de transistores foram propostos, como o caso do transistor a base de *Si*.

Um dos principais objetivos dessa área é a busca cada vez maior pela diminuição das dimensões dos materiais semicondutores utilizados na produção desses dispositivos. A palestra proferida por Richard Feynman, com o título *There's a plenty of room at the bottom*, com tradução para a língua portuguesa: “Há mais espaço lá embaixo” (FEYNMAN, 1992) é considerada por muitos como sendo o marco de uma nova engenharia, a chamada nanotecnologia. A nanotecnologia está relacionada ao estudo de objetos e dispositivos que tenham pelo menos uma de suas dimensões da ordem de nanômetros.

A partir de então os estudos de objetos com dimensões de ordem nanométricas foram objeto de constantes estudos. Porém, a nanotecnologia teve notáveis avanços somente na década de 1980, com a criação de instrumentos que foram de grande importância para a manipulação e desenvolvimentos de estruturas em tal escala, como os microscópios de varredura por sonda (SPM), de varredura por tunelamento

(STM) e de força atômica (AFM).

Em meados da década de 1980 foi descoberto o fulereno e isso fez com que Kroto, Smalley e colaboradores (KROTO et al., 1985) recebessem o prêmio nobel em química em 1996. Esse material é uma outra forma alotrópica do carbono (até então conhecia-se apenas a forma de grafite e do diamante) e sua forma é aproximadamente esférica, sendo uma estrutura geométrica que apresenta hexágonos e pentágonos. As pesquisas envolvendo fullerenos fez com que pesquisadores iniciassem a busca por novos materiais de carbono com geometria semelhante à do fulereno.

Sumio Iijima, em 1991 (IIJIMA, S., 1991) apresentou um novo tipo de estrutura que mais tarde foi chamado de nanotubo de carbono, devido à sua estrutura tubular com dimensões nanométricas. Os nanotubos de carbono apresentaram propriedades mecânicas e eletrônicas jamais vistas em outros materiais. A partir dos estudos envolvendo nanotubos de carbono, outros tipos de compostos químicos, além do carbono, com geometrias tubular e planar (bidimensional), foram propostos teoricamente e obtidos experimentalmente. Dentre esses materiais encontram-se os nanotubos e grafenos compostos por carbono, boro e nitrogênio, que podem ser obtidos devido à similaridade estrutural entre os nanotubos de carbono e os nanotubos de nitreto de boro e a similaridade entre o grafite e a rede hexagonal de nitreto de boro (BN). Esses compostos intermediários às estruturas de grafite e nitreto de boro são os materiais do tipo $B_xC_yN_z$. As características desses materiais, como estabilidade e propriedades eletrônicas, podem ser intermediárias às propriedades dos compostos de carbono (nanotubos e grafeno) e aos compostos de nitreto de boro.

Alguns trabalhos teóricos relacionados aos materiais do tipo $B_xC_yN_z$ (LIU, A.Y.; WENTZCOVITCH, R.M.; COHEN, M.L.A., 1989) indicam que a estrutura mais estável é a que apresenta a estequiometria BC_2N .

Recentemente, nanotubos de BN fluorados (com flúor interagindo nessas estruturas) foram obtidos durante o processo de crescimento desses tubos (TANG et al., 2005). Fluoração é uma importante reação para nanotubos de carbono. Com isso algumas de suas propriedades tais como: solubilidade, condutividade e reatividade química podem ser significativamente modificadas. Com isso nessa dissertação serão apresentadas algumas características de materiais compostos de boro, carbono e nitrogênio, sendo o objetivo principal estudar a estabilidade e propriedades eletrônicas da interação de flúor em nanoestruturas de BC_2N .

1.1 Formas Alotrópicas do Carbono

Sabe-se que conforme o arranjo dos átomos de carbono em uma estrutura, é possível diferenciar um simples lápis de um valioso diamante. Com isso, o elemento carbono possui uma grande versatilidade podendo formar vários tipos de estruturas. Isso se deve ao fato do carbono poder interagir com os demais átomos através de seus orbitais híbridos.

A partir de agora serão apresentadas, de maneira sucinta, algumas características dos principais alótropos do carbono.

1.1.1 Grafite e Diamante

O grafite e o diamante foram os primeiros alótropos a serem descobertos, com isso, boa parte de suas propriedades físico-químicas e características estruturais foram estudadas de maneira bem aprofundada.

Algumas aplicações do grafite estão relacionadas à fabricação de lápis e na utilização de lubrificantes. À pressão normal, o carbono adota a forma grafítica, umas das formas mais estáveis do carbono. No grafite tem-se a hibridização do tipo sp^2 , na qual o átomo de carbono forma três ligações covalentes σ e uma ligação fraca π originada dos orbitais p perpendiculares ao plano. Sua estrutura é dada pelo empilhamento de camadas de carbono, chamadas de grafeno (discutido posteriormente no texto) as quais são formadas de anéis hexagonais de carbono, formando uma rede do tipo “favo de mel” (*honeycomb lattice*).

O grafeno é colocado de maneira sobreposta paralelamente entre si para formar o grafite em dois arranjos, o arranjo hexagonal e o romboédrico, onde ambos possuem as mesmas propriedades físicas, variando apenas suas estruturas cristalinas. Os grafenos estão fracamente ligados entre si, devido à presença de ligações π que são energeticamente fracas e permitem o deslocamento entre camadas. Isso explica o fato da característica lubrificante do grafite. A distância entre as camadas é da ordem de 3,5 Å e a distância entre os carbonos primeiros vizinhos é da ordem de 1,42 Å (KITTEL, C., 2006).

Outra maneira de encontrar o carbono na natureza é da forma de diamante. Nessa estrutura cada átomo de carbono forma ligações do tipo sp^3 . O diamante é incolor e devido ao tipo de ligação que realiza apresenta extrema dureza, sendo a estrutura de maior grau de dureza encontrada na natureza.

Em relação às propriedades eletrônicas, o diamante apresenta características isolantes, com um gap^1 de energia da ordem de 5,4 eV, as vezes também conhecido como semicondutor com gap amplo.

Possui um brilho intenso, tornando-o, com isso, uma das substâncias de maior cobiça do ser humano. Também é utilizado na indústria para corte, polimento e lapidação de outros objetos, podendo ainda ser utilizado como bisturis cirúrgicos.

1.1.2 Fullerenos

Durante experimentos de evaporação de grafite por radiação a laser em 1985, Kroto e colaboradores, observaram através de experimentos de espectroscopia de massa, a presença de um cluster extremamente estável de carbono com 60 átomos. Inicialmente, não conseguiram verificar que a presença de C_{60} era dominante frente a outros clusters de C_n ($n > 40$) formados. Os experimentos foram sendo refinados e os mesmos experimentais foram observando significativo acréscimo da quantidade de C_{60} e um decréscimo dos outros clusters. Posteriormente a predominância do C_{60}

¹Vem do inglês e pode ser interpretado como intervalo. Em física da matéria condensada usa-se gap de energia como sendo o intervalo de energia não acessível entre o topo da banda de valência (ocupado) e o fundo da banda de condução (vazio).

foi verificada e, ainda, surgiram picos bem menores de C_{70} , indicando uma menor abundância, porém com estabilidade comparada à do C_{60} .

Agora, para descobrir como os 60 átomos de carbono se arranjavam estruturalmente de acordo com a estrutura mais estável foi uma tarefa um tanto quanto complexa. Caso eles imaginassem uma estrutura tipo tetraédrica (como a do diamante), a superfície desse cluster teria átomos de carbono com ligações não completas (ligações pendentes ou *dangling bonds*). Com isso, procuraram imaginar uma estrutura com ligações do tipo sp^2 . Para isso, somente uma estrutura esférica poderia satisfazer tal critério.

Em homenagem ao arquiteto norte-americano R. Buckminster Fuller, foi proposto um icosaedro truncado, constituído de 20 hexágonos e 12 pentágonos, onde cada vértice desse icosaedro representaria um átomo de carbono, como representado na figura 1.1. Com isso, estava caracterizado o *buckminsterfellerene* (C_{60}), uma nova forma alotrópica do carbono.

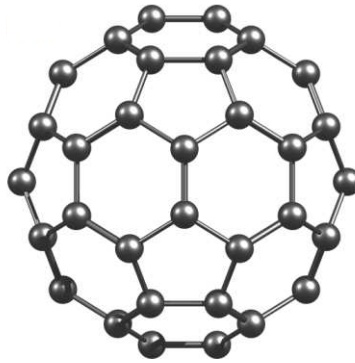


Figura 1.1: Geometria do Fulleren C_{60} .

1.1.3 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono são alótropos do carbono com grande destaque na comunidade científica. Em sua dimensão, possui diâmetro de alguns nanômetros enquanto podem se estender em comprimentos da ordem de micrometros, ou seja, apresentam um comportamento de sistemas unidimensionais ou quase unidimensionais. Os nanotubos de parede simples, os chamados *single-wall* (SWNTs) são formados a partir do enrolamento do grafeno formando um cilindro, como observado na figura 1.2 (b). Experimentalmente foram observados primeiro os nanotubos de carbono de paredes múltiplas, os chamados *multi-wall* (MWNTs), onde vários SWNTs de diferentes diâmetros e quiralidades se agrupam coaxialmente para formar um MWNT. Observa-se que a distância entre as paredes de dois SWNTs dentro de um MWNTs está em torno de 0,33 nm que é praticamente a distância entre os planos no grafite 3D, como observado na figura 1.2 (a).

Os primeiros trabalhos publicados no meio científico referentes à observação dos nanotubos de carbono são devidos à Sumio Iijima (IJIMA, S., 1991). Utilizando técnicas de microscopia eletrônica, Iijima observou em amostras obtidas em

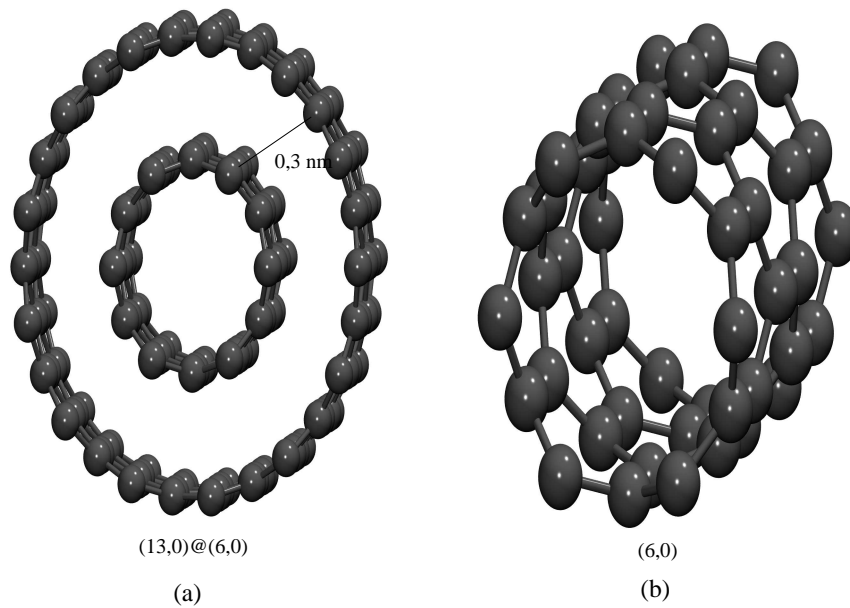


Figura 1.2: Figura (a): Nanotubo de Carbono de paredes múltiplas - MWNT e na figura (b): Nanotubo de Carbono de parede simples - SWNT.

experimentos em descargas de arco com eletrodos de grafite, estruturas tubulares concêntricas formadas de carbono.

As características dos nanotubos de carbono serão definidas de acordo com a direção na qual a folha de grafeno é enrolada, determinando assim a quiralidade desse nanotubo.

De acordo com a figura 1.3 a estrutura de um nanotubo de carbono de parede simples pode ser expressa em termos do vetor quiral, sendo o vetor quiral escrito como $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, onde \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores unitários da rede hexagonal do grafeno.

As duas configurações mais simétricas, são os nanotubos *armchair* e os tubos *zigzag*. Em geral os nanotubos *armchair* possuem características metálicas, enquanto os nanotubos *zigzag* se $m - n = k$, onde k é um múltiplo de 3, serão metálicos, caso contrário serão semicondutores.

A figura 1.4 mostra os nanotubos de carbono do tipo *armchair*, *zigzag* e nanotubo quiral.

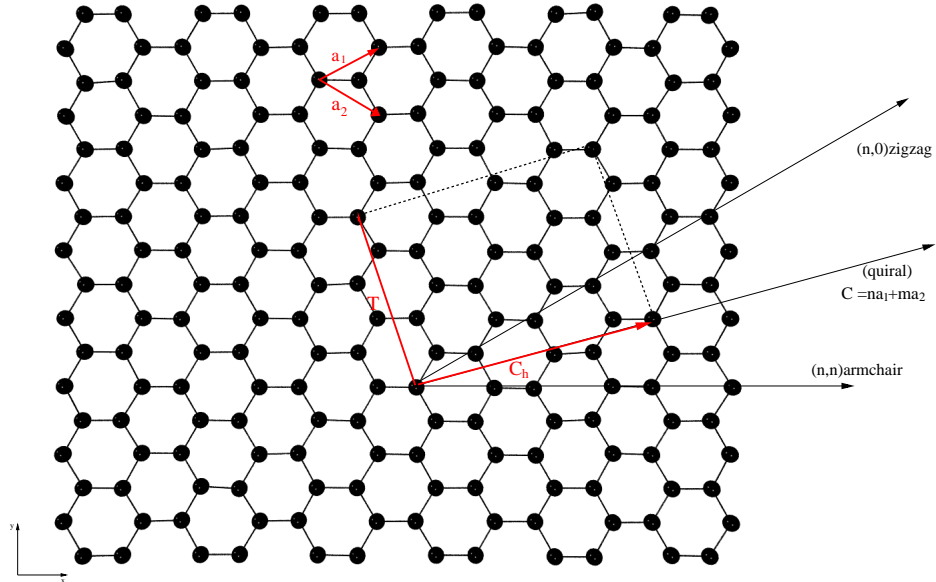


Figura 1.3: Rede Hexagonal do Grafeno

1.2 Grafeno

O grafeno possui uma estrutura bidimensional formada por uma camada de carbono, diferenciando-se do grafite, pois sua estrutura é formada por apenas um plano de tal estrutura. Devido a essa camada única apresentar propriedades jamais observadas em outros materiais, o grafeno está sendo motivo de constantes estudos no âmbito da microeletrônica. A estrutura do grafeno é considerada como um “modelo ideal” para as propriedades físico-químicas das outras estruturas de carbono com hibridização sp^2 .

Por meados do século XX Peierls e Landau (vide ref. MERMIN, 1968), concluíram que não poderia existir uma estrutura bidimensional do tipo grafeno, devido a sua alta instabilidade mecânica, ou seja, a tendência em perder a sua estrutura planar e gerar *clusters* de carbono amorfo ou ainda enrolar-se, devido à presença de ligações terminais que são abertas. Com isso, o grafeno não poderia ser sintetizado, pois alteraria a estabilidade do sistema. Porém em 1968, Mermin reavalia os trabalhos de Peierls e Landau e obtém como resultado a possibilidade da existência de um sólido bidimensional para determinadas condições de ordenamento cristalino. Mas, flutuações com grande comprimento de onda destruíram a ordem cristalina para longas distâncias.

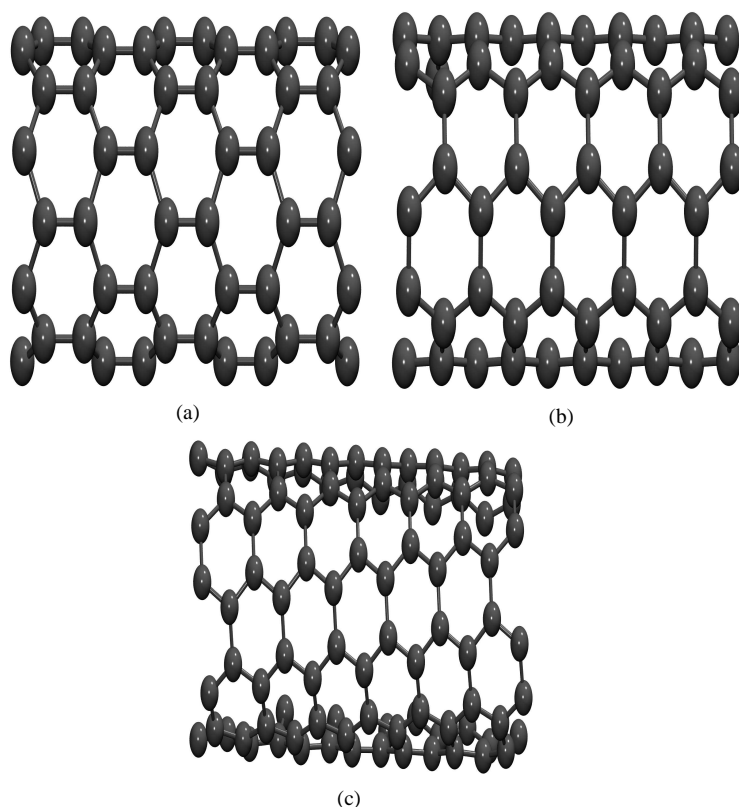


Figura 1.4: Modelos de SWNT: (a) nanotubo *zigzag*, (b) *armchair* e (c) nanotubo quiral

Em 2004, houve um grande avanço nessa área. K.S. Novoselov e A.K. Geim (NOVOSELOV, et al., 2004), observaram uma folha única de grafite. Essa folha de grafeno foi isolada em uma superfície de Si_2 após exfoliação mecânica do grafite. Isso fez com que esses pesquisadores recebessem o prêmio nobel de física em 2010.

No grafeno os elétrons próximos à superfície de Fermi movem-se a altíssimas velocidades, da ordem de $c/300$, perdendo pouco de sua energia no nível de Fermi. Muitos pesquisadores da área, acreditam que o grafeno poderá ser mais útil na eletrônica do que os nanotubos, devido ao fato de suas propriedades eletrônicas poderem ser melhor controladas. Porém o grande objetivo dos pesquisadores agora é realizar a produção de grafeno livres de defeitos para que suas propriedades venham a ser verificadas com uma menor interferência possível.

1.3 A Química dos Elementos: Carbono, Boro e Nitrogênio

O carbono é um elemento químico que pertence ao grupo 14 da tabela periódica, possui número atômico 6, com massa atômica 12u. Outra característica do átomo

de carbono é que este possui quatro elétrons na camada de valência que podem se organizar de maneiras diferentes para formar ligações covalentes, podendo dar origem à três tipos de hibridizações: sp , sp^2 e sp^3 . O carbono é o quarto elemento mais abundante em massa do universo e possui uma grande versatilidade em formar outros compostos. Algumas das principais formas alotrópicas do carbono são: grafite, diamantes, fulerenos e nanotubos de carbono, como discutido anteriormente.

Os compostos de carbono apresentam pouca reatividade sob condições normais de temperatura e pressão e isso é evidenciado em dois dos seus principais alótropos, o grafite e o diamante. A forma grafítica, mesmo com seu alto poder de flexibilidade e maleabilidade, pode ser considerada uma estrutura bastante estável, assim como o diamante.

Mesmo com as características apresentadas acima, esse elemento possui uma grande afinidade em formar compostos com uma certa quantidade de átomos, através de ligações do tipo covalente, que possuem uma grande estabilidade e ainda formam ligações iônicas com alguns metais. Essa característica do carbono, está ligada ao fato do mesmo, exibir o fenômeno de hibridização.

A hibridização é uma característica que o carbono possui, caracterizando a possibilidade de formar quatro ligações com até quatro elementos diferentes. Isso ocorre devido a esse fenômeno, que é, basicamente, a mistura do orbital s e p por meio da mudança de um elétron do subnível s para o p .

Já o boro é um elemento químico que pertence ao grupo 13 da tabela periódica, possuindo número atômico 5, com massa atômica 11u. Tal elemento é um sólido à temperatura ambiente e é classificado como um não-metal. O boro apresenta dois alótropos: boro amorfo e o boro metálico (cristalino). O boro sempre forma ligações covalentes. Geralmente esse elemento forma três ligações covalentes com ângulos de 120° entre si, utilizando orbitais híbridos sp^2 .

O boro em temperatura ambiente não possui uma boa condutividade elétrica, já a altas temperaturas é um bom condutor de eletricidade. É considerado um elemento bastante raro, porém é estudado de maneira bastante aprofundada, pois existe em bastante quantidade no mineral *bórax*². O boro tem uma aplicação nos reatores nucleares, com a função de controlar e até mesmo finalizar a reação de fissão nuclear em cadeia.

O nitrogênio é um elemento químico do grupo 15 da tabela periódica, possui 5 elétrons na camada de valência e seu número atômico é 7. Sua distribuição eletrônica no estado fundamental é dada por: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Esse elemento constitui 78 % da atmosfera terrestre. Todos os nitratos são muito solúveis em água, de modo que não são comuns na crosta terrestre, embora sendo encontrados em depósitos em algumas regiões desérticas.

1.4 Estrutura cristalina do C, BN e BCN

O grafite consiste de átomos de carbono com hibridização sp^2 , composto por um

²Também conhecido como borato de sódio ou tetraborato de sódio. É o mais comum dos minerais do boro, tendo aplicações em metalurgia, indústria do vidro e também em medicina.

empilhamento de camadas, chamadas de grafeno. Já no diamante, os átomos de carbono possuem hibridização sp^3 em uma configuração tetraédrica.

Materiais envolvendo boro e nitrogênio, chamados nitreto de boro (BN), possuem similaridade estrutural semelhante à do carbono. As fases do BN são: a fase hexagonal ($h-BN$), a fase cúbica ($c-BN$) e recentemente os nanotubos de nitreto de boro ($BNNTs$) e planos de BN similar ao grafeno.

O $h-BN$ tal qual o grafite, possui boa condutividade térmica. Já o $c-BN$, possui estrutura similar à do diamante e pode ser obtido experimentalmente, sob condições ideais em laboratório.

Devido à essa semelhança estrutural, estudos envolvendo estruturas híbridas de C e BN têm sido amplamente investigadas (LEE et al., 2008). Dentre essas fases híbridas, as principais são:

- fase hexagonal do carbonitreto de boro ($h-B_xC_yN_z$) - possui propriedades intermediárias ao grafite e ao $h-BN$.
- fase cúbica do carbonitreto de boro ($c-B_xC_yN_z$) - possui um grau de dureza tão elevado quanto o diamante.
- nanotubos de $B_xC_yN_z$ - possuem propriedades intermediárias ao CNNTs e aos BNNTs.

Os primeiros estudos a respeito de $h-B_xC_yN_z$ e $c-B_xC_yN_z$ foram realizados nos anos de 1980 (BADZIAN, A.R, 1972; MONTASSER et al., 1985; MAYA et al., 1988; KOUVETSKI et al., 1989;) e posteriormente estudados nos anos 1990 (YAMADA et al., 1993; MESMANN et al., 1990; MORITA et al., 1992; KAWAGUCHI et al., 1993.). As primeiras amostras obtidas com materiais híbridos de $B_xC_yN_z$ tinham dimensões inferiores a 20 nm (BADZIAN et al., 1972). Esses resultados demonstram que os compostos de $B_xC_yN_z$ podem ser considerados como nanoestruturas, ao invés de estruturas macroscópicas, como sugerido em algumas referências (YAP et al., 2004; LEE et al., 2008).

Na realidade, o objetivo da pesquisa em estruturas do tipo $B_xC_yN_z$ tem orientado-se no sentido de estudar as propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos envolvendo essas espécies químicas. Isso se deve ao fato de haver atualmente diversos trabalhos envolvendo essas estruturas e também se deve às propriedades bastante peculiares que os mesmos possuem. Com isso, os nanotubos de BC_2N vem sendo objeto de estudo teórico (MIYAMOTO et al., 1994) e experimental (SIEH et al., 1995; ZHANG et al., 1997; TERRONES et al., 1996; BLASÉ et al., 1997), desde 1994. Teoricamente, o *gap* dos nanotubos de $B_xC_yN_z$ pode ser ajustável variando-se sua estequiometria, fazendo com que tais nanotubos tenham potenciais aplicações na nanoeletrônica.

1.5 Materiais do tipo $B_xC_yN_z$

Conforme visto na seção anterior, o grafite e o BN hexagonal possuem uma grande similaridade estrutural. Isso fez com que alguns pesquisadores se moti-

vassem a estudar estruturas que envolvessem compostos químicos de boro, carbono e nitrogênio. Essas estruturas foram teoricamente postuladas afim de se obter propriedades intermediárias entre o grafite (semi-metal) e ao BN (gap amplo).

A partir da técnica de CVD (*chemical vapor deposition* ou *deposição química a vapor*), a síntese dos materiais de BCN foi realizada por (BADZIAN, et al., 1972). Esse pesquisador obteve um material BN-grafite, adquirindo a forma $(BN)_x C_{1-x}$.

As propriedades eletrônicas dos materiais do tipo $B_x C_y N_z$ podem ser controladas a partir da estequiometria desses materiais. Isso fez com que tais estruturas possuam potenciais aplicações na nanoeletrônica, diferentemente dos materiais de BN que possuem em *gap* amplo e o controle de suas propriedades não seja algo tão fácil.

Devido a essas propriedades eletrônicas, teoricamente observadas para os materiais compostos por BCN, a procura por uma forma estável deste material ocorreu. Com isso, estes materiais foram sintetizados e estão sendo motivo de interesse na pesquisa da área de materiais. Um desses compostos que merece destaque é o BC_2N , que é uma configuração desses compostos que apresenta grande estabilidade.

Inicialmente o motivo de se produzir materiais com tal composição química era de interesse tecnológico, pois o objetivo era de se obter um material com propriedades intermediárias entre o grafite e o BN. Esse *gap* (do grafite BC_2N) é da ordem de 1,6 eV, o que caracteriza esse material como um semicondutor.

A partir dos estudos teóricos da estrutura de BC_2N , foram propostas três diferentes tipos de estruturas para essa camada. Essas estruturas são as chamadas estruturas do tipo I, do tipo II e do tipo III (LIU, et al., 1989).

Para a estrutura do tipo I, cada átomo de carbono está ligado a um átomo de carbono, a um átomo de boro e a um átomo de nitrogênio, enquanto cada átomo de boro está ligado a dois átomos de carbono e a um átomo de nitrogênio e cada átomo de nitrogênio está ligado a dois átomos de carbono e a um átomo de boro.

Já para as estruturas do tipo II, cada átomo de carbono está ligado a dois carbonos e a um átomo de nitrogênio ou boro. Já os átomos de nitrogênio estão ligados a dois átomos de boro e a um carbono e os átomos de boro estão ligados a dois átomos de nitrogênio e a um átomo de carbono.

Na estrutura do tipo III, cada átomo de carbono está ligado a outro átomo de carbono e dois átomos de boro (ou nitrogênio). Cada átomo de boro está ligado a dois átomos de carbono e a um átomo de nitrogênio e cada átomo de nitrogênio está ligado a dois átomos de carbono e a um átomo de boro.

Analisando a figura 1.5 podemos concluir que para a estrutura de BC_2N (na forma planar e tubular) a estrutura do tipo II apresenta maior estabilidade do que as demais estruturas, podendo associar essa maior estabilidade dos tubos e das estruturas planares do tipo II com um maior número de ligações C-C e B-N que são as ligações mais favoráveis entre os átomos de B, C e N.

1.6 Técnicas de Produção de Nanotubos

Dentre os diversos métodos de produção de nanotubos destacam-se: descarga por arco, ablação por laser e CVD.

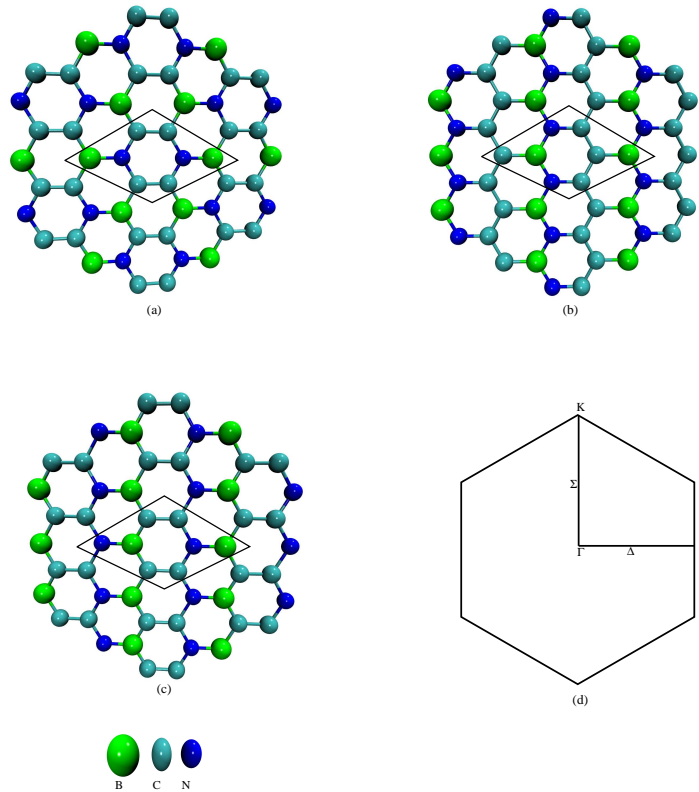


Figura 1.5: Estruturas para a camada de BC_2N . (a) Estrutura do tipo I, (b) Estrutura do tipo II, (c) Estrutura do tipo III e (d) Zona de Brillouin para uma célula unitária de 8 átomos, destacado em (a)-(c), para a monocamada de BC_2N

O método de descarga por arco pode ser explicado a partir de um aparato experimental em que ocorre uma descarga por arco elétrico, gerado entre dois eletrodos cilíndricos de grafite.

Faz-se com que os eletrodos se mantenham a uma pequena distância entre si. A partir dessa pequena distância a corrente que passa pelos eletrodos gera um plasma a uma temperatura bastante elevada entre eles. A partir dessa temperatura elevada, o grafite sublima do anodo em direção ao catodo. Esses grafite sublimam no catodo ou ainda nas paredes da câmara. É nesses locais que se encontram os nanotubos. Um experimento em que foi utilizado tal técnica foi o experimento de Iijima na obtenção dos primeiros nanotubos, ver figura 1.6.

Outra técnica bastante utilizada para a obtenção de nanotubos é a técnica conhecida como ablação por *laser*. Essa técnica foi a primeira a ser utilizada na obtenção de fulerenos. Durante o processo, o carbono é vaporizado da superfície de um bastão de grafite sob um fluxo de gás de hélio ou argônio.

A técnica de ablação por *laser* produz tanto SWNT quanto MWNT. Os nanotubos produzidos por essa técnica são mais puros do que aqueles produzidos por descarga de arco e as impurezas encontradas são, geralmente, partículas de grafite,

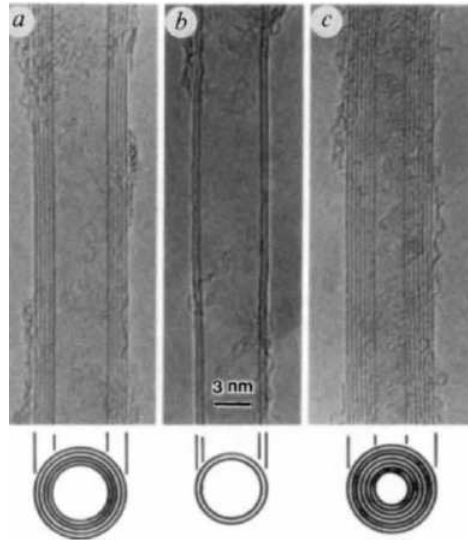


Figura 1.6: Imagem dos nanotubos de carbono obtidos por Iijima (IJJIMA, S. 1991)

carbono amorfo, fulerenos e partículas metálicas, levando assim à uma etapa de purificação.

O principal método de obtenção de nanoestruturas é o chamado método CVD. A grande utilização desse método está associado ao fato de se ter um maior controle do parâmetros e também devido ao baixo custo, quando comparado com as outras duas técnicas apresentadas anteriormente.

No método CVD ocorre a reação de decomposição de um vapor contendo átomos de carbono, na presença de um catalisador. Os nanotubos de carbono são formados a partir de átomos oriundos da decomposição do vapor.

As principais características desse método são: alta pureza dos materiais, bom controle da estequiometria, alto nível de perfeição estrutural, baixa densidade de defeitos (impurezas) e devido ao baixo custo econômico, pode ocorrer produção em larga escala.

1.7 Adsorção de flúor em Nanoestruturas de BC_2N

O flúor é um elemento químico situado no grupo dos halogênios (grupo 17) da tabela periódica. Possui número atômico 9 e massa atômica de aproximadamente $19u$ e em condições normais de temperatura e pressão, o flúor é um gás de coloração amarela. É o elemento mais eletronegativo e reativo e forma compostos com praticamente todos os demais elementos da tabela periódica, inclusive com o Xe que é um gás nobre.

A utilização do flúor na vida do ser humano é bastante discutida por cientistas da área da saúde. Porém em certas quantidades, o flúor se torna fundamental para a vida das pessoas, como por exemplo, sua utilização na odontologia. Utilizado em pequenas quantidades em cremes dentais, o flúor se acumula nos ossos e dentes, dando-lhes uma resistência maior, fazendo com que a pessoa se torne menos suscetível a

cárias, por exemplo (TSUNODA, H., YU, M., 1985).

Com relação às suas propriedades eletrônicas, recentes estudos envolvendo a fluoração em algumas nanoestruturas tem sido objeto de estudo de alguns pesquisadores. Uma dessas estruturas que tem sido estudada é a estrutura do nitreto de boro, mais precisamente as estruturas planares e os nanotubos de nitreto de boro (BNNTs) (ZHOU et al., 2006), onde esses pesquisadores estudaram a adsorção de flúor nesse tipo de estruturas.

Os BNNTs interagindo com flúor foram obtidos durante o processo de crescimento dessas estruturas (TANG et al., 2005) sendo sintetizados a partir da técnica de deposição química a vapor com uma mistura dos compostos BF_3/NH_3 . Sabe-se também que flúor (F 5%) dopando (tanto adição como substituição) diminui a resistividade dos BNNTs e altera suas propriedades eletrônicas de isolante para semicondutor (TANG et al., 2005). O processo de interação de flúor com os BNNTs pode aumentar a solubilidade dessas estruturas e também permite que as propriedades destes nanotubos sejam controladas a partir da fluoração e do diâmetro da estrutura.

A fluoração é usada também em nanotubos de carbono, permitindo sua solubilização em álcool (MICKELSON et al., 1999), por exemplo. Isso se deve, provavelmente, as ligações de hidrogênio entre o flúor da superfície e as moléculas de álcool.

Potenciais aplicações de nanotubos fluorados incluem desde a utilização em baterias de lítio (HAMWI et al., 1998; ROOT, M.J, 2002) a lubrificantes (GUPTA, V., 2004; HAYASHI, T., 2004) e capacitores (LEE et al., 2003).

Existe uma grande expectativa de superar as limitações tecnológicas dos materiais magnéticos que utilizam elementos do tipo d e f . Esse assunto tem despertado o interesse, pois o magnetismo foi experimentalmente observado em fulerenos (MAKAROVA et al., 2001) e no grafite (SHIBAYAMA et al., 2000). No entanto, outros tipos de estruturas vêm sendo investigadas, como por exemplo monocamadas (estruturas bidimensionais) (VOZMEDIANO et al., 2005; ANDRIOTIS et al., 2003) e materiais unidimensionais com ordenamento de spin ferromagnético (FM) ou antiferromagnético (AFM) estão sendo também estudadas. Esses ordenamentos foram observados em bordas de nanofitas de grafeno (NAKADA et al., 1996; LEE et al., 2005), assim como em nanotubos com defeitos (OKADA et al., 2006; ALEXANDRE et al., 2008).

De acordo com as referências (TANG et al., 2005; XIANG et al., 2005) a fluoração pode alterar significativamente as propriedades eletrônicas dos BNNTs e verifica-se também que suas propriedades físico-químicas possuem uma notável dependência com a variação do raio desses tubos (XIANG et al., 2003). Além disso, a magnetização espontânea pode ser induzida a partir da fluoração (LI et al., 2008) ou ainda a partir de defeitos substitucionais (LI et al., 2009; GUO et al., 2006).

Motivados por esses resultados, nessa dissertação serão apresentados resultados da fluoração em nanoestruturas de BC_2N . Investigou-se qual a configuração mais estável para a adsorção de flúor e, também foram estudadas as propriedades eletrônicas dessas estruturas.

A seguir será apresentada uma descrição da metodologia utilizada para o desenvolvimento desse trabalho.

Capítulo 2

METODOLOGIA

Com o surgimento da Mecânica Quântica no começo do século XX, foi possível um grande desenvolvimento da física e química em escalas atômicas. Porém, juntamente com a teoria quântica, surgiram os problemas práticos de se utilizar as equações dessa teoria. Até mesmo com problemas de átomos isolados se torna difícil obter uma solução exata que descrevem de forma satisfatória o problema em questão. Com isso, se fez necessária a utilização de algumas aproximações, que têm seus limites de precisão, mas que descrevem satisfatoriamente os problemas estudados.

Para o caso de um cristal, devemos resolver a equação de Schrödinger, num sistema não relativístico para um potencial periódico, ou seja $V(\vec{r} + \vec{R}_i) = V(\vec{r})$. De acordo com o teorema de Bloch (KITTEL, C., 2006) a função de onda cristalina pode ser escrita como:

$$\Phi_{nk}(\vec{r} + \vec{R}) = \exp[i\vec{k} \cdot \vec{R}] \Phi_{nk}(\vec{r}), \quad (2.1)$$

onde \vec{k} é um vetor da rede recíproca que pode ser transladado para a primeira zona de Brillouin.

Alguns modelos foram desenvolvidos com o objetivo de tentar descrever da maneira mais satisfatória um sólido cristalino. Um dos primeiros modelos foi o Modelo de Kronig-Penney (EISBERG, et al., 1979). Tal modelo descreve com certa satisfação o comportamento de um sólido, como por exemplo: estruturas de bandas e banda proibida (*gap*), porém para o caso de um sólido real esse modelo é um tanto quanto simplificado, pois trata-se de um modelo unidimensional.

Para resolver a equação Schrödinger de um sólido, algumas aproximações se fazem necessárias. Em geral, a primeira dessas aproximações é a aproximação de Born-Oppenheimer ou ainda, aproximação adiabática, que permite desacoplar o movimento de núcleos e elétrons. Mesmo com essa aproximação, o problema eletrônico permanece sem solução exata, com isso se faz necessária a utilização de novas aproximações. E uma dessas aproximações é a aproximação de Hartree-Fock que permite tratar os elétrons como sendo independentes, para isso faz com que a correlação eletrônica seja excluída, ou seja, faz com que o problema de n elétrons seja transformado em n problemas de um elétron. Porém, na maior parte dos problemas, a correlação eletrônica é muito importante e não pode ser desconsiderada.

Uma outra solução para esse problema é usar a densidade eletrônica como variável fundamental. Tal método foi proposto inicialmente de forma independente por Thomas (THOMAS, L.H., 1927) e Fermi (FERMI, E., 1928) por volta de 1930 e foi reconsiderado por Hohenberg e Kohn em 1964 (HOHENBERG et al., 1964). Essa Teoria é conhecida como Teoria do Funcional da Densidade (DFT-*Density Functional Theory*) e será utilizada neste trabalho. No decorrer desse trabalho apresentaremos os fundamentos desta teoria.

2.1 Equação de Schrödinger para Sistemas Multieletrônicos

Para obter todas informações necessárias para caracterizar um sistema quântico não relativístico, deve-se resolver a equação de Schrödinger:

$$-i\hbar \frac{\partial \Phi(\vec{r}, t)}{\partial t} = H\Phi(\vec{r}, t), \quad (2.2)$$

onde H é o hamiltoniano.

Na maioria dos problemas físicos que se tem interesse, a energia potencial não depende do tempo e, com isso, $\Phi(\vec{r}, t)$ pode ser escrito como o produto entre uma função que tem uma dependência espacial e uma outra função que tem uma dependência temporal.

$$\Phi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})T(t). \quad (2.3)$$

Substituindo a equação 2.3 na equação 2.2, se obtém duas equações: uma para a parte espacial $\Psi(\vec{r})$ e outra para a parte temporal T(t). A solução da parte temporal é dada por $T(t) = e^{-\frac{iE}{\hbar}t}$, onde E é a constante de separação e é igual à energia do sistema. A equação a ser resolvida é a da parte espacial. Então, o problema fundamental dos cálculos de estrutura eletrônica é resolver a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$H\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}). \quad (2.4)$$

Para um sistema de partículas interagentes (N elétrons e M núcleos) o hamiltoniano é escrito como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_{\vec{R}_A}^2}{M_A} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A,i}^{M,N} \frac{e^2 Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1(i \neq j)}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{B=1(A \neq B)}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}. \quad (2.5)$$

Onde e e m_e representam os valores absolutos da carga e da massa do elétron. Z_A e M_A são o número atômico e a massa do núcleo na posição \vec{R}_A , respectivamente e \vec{r}_i (\vec{r}_j) as coordenadas eletrônicas. O primeiro e o segundo termo são os operadores

energia cinética dos núcleos e elétrons, respectivamente. O terceiro, o quarto e o quinto termo, representam as energias potenciais de interação coulombiana.

Encontrar a função de onda $\Psi(\vec{r})$ para um sistema descrito por esse hamiltoniano é inviável em termos computacionais, não obstante, analiticamente é insolúvel por tratar-se de um sistema de muitas partículas (mais de duas). Com isso, algumas aproximações e métodos de solução para a descrição mais simples desse tipo de problema são utilizadas.

A primeira aproximação a ser estudada é a aproximação de Born-Oppenheimer.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer (BORN, et al., 1927) é utilizada de maneira a desacoplar o movimento nuclear do movimento eletrônico, pois a massa de qualquer núcleo é muito maior que a massa dos correspondentes elétrons. Então, no referencial do centro de massa de um sistema de núcleos e elétrons, as velocidades dos núcleos são muito menores que as velocidades dos elétrons. Tal aproximação considera em separado os movimentos nuclear e eletrônico, de modo que o movimento dos elétrons pode ser determinado como se os núcleos estivessem em repouso. Com essa aproximação e considerando que se deseja descrever o movimento dos elétrons, as coordenadas de posição dos núcleos se tornam parâmetros nos termos do hamiltoniano onde aparecem.

Considerando a equação de Schrödinger para um sistema de muitas partículas, nesse caso núcleos e elétrons, a equação a ser resolvida passa a ser:

$$H(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.6)$$

onde \vec{r} e \vec{R} são as posições dos elétrons e dos núcleos que compõem o sistema em questão, respectivamente.

$H(\vec{r}, \vec{R})$ é o hamiltoniano que pode ser expresso da seguinte maneira:

$$H = T_e(\vec{r}) + T_N(\vec{R}) + V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{NN}(\vec{R}) \quad (2.7)$$

Os termos do hamiltoniano representado acima são, respectivamente:

- $T_e(\vec{r})$ é o termo associado à energia cinética dos elétrons;
- $T_N(\vec{R})$ é o termo associado à energia cinética dos núcleos;
- $V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R})$ é o potencial de interação núcleo-elétron que é atrativo;
- V_{ee} é o potencial de interação elétron-elétron;
- $V_{NN}(\vec{R})$ é o de interação núcleo-núcleo.

Portanto, com a aproximação de Born-Oppenheimer temos $T_N(\vec{R}) = 0$ e podemos considerar que o problema inicial de muitos corpos se reduz a resolver o problema

eletrônico, supondo que as posições dos núcleos não sejam mais variáveis e sim parâmetros do hamiltoniano.

Com isso, a partir dessa aproximação, a equação de Schrödinger para um sistema multieletrônico pode reescrita da forma:

$$H_{el}\Psi(\vec{r}) = [T_e(\vec{r}) + V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r})]\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \epsilon_{el}\Psi(\vec{r}), \quad (2.8)$$

onde H_{el} é o hamiltoniano eletrônico do sistema.

A aproximação de Born-Oppenheimer é de grande utilidade para resolver alguns problemas eletrônicos. Porém a equação 2.8 não pode ser resolvida analiticamente. Outras aproximações se fazem necessárias a fim de descrever com melhor precisão as características do sistema físico em questão. A aproximação mais usada em física do estado sólido é a Teoria do funcional da densidade, usualmente conhecida como DFT, do inglês (DFT, *Density Functional Theory*), que propõe que a densidade eletrônica passe a ser a quantidade física relevante, quase tão importante quanto a da função de onda. A DFT será um pouco mais discutida na próxima seção.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, *Density Functional Theory*) é uma das teorias desenvolvidas para determinar as soluções de sistemas de muitos corpos. Tem grande importância para química e física do estado sólido e concorda satisfatoriamente com os resultados experimentais. Além disto, os custos computacionais são relativamente baixos comparados a outros métodos que utilizam como variável fundamental a função de onda, tais como o Método de Hartree-Fock que faz uma descrição individual dos elétrons interagindo com o núcleo e também com os outros elétrons do sistema. A Teoria do Funcional da Densidade tem como base o trabalho de P. Hohenberg e W. Kohn, publicado em 1964. O sucesso dessa teoria fez com que Walter Kohn (KOHN, W. 1999) e John Pople (POPLE, J. 1999) recebessem o prêmio Nobel de química em 1998.

De maneira independente, Thomas, em 1927, e Fermi, em 1928, haviam desenvolvido um método com a abordagem do funcional da densidade, embora não descrevendo de maneira satisfatória a energia cinética e ignorando os efeitos de troca e correlação. De qualquer maneira, o método de Thomas e Fermi serviu como ponto de partida para o trabalho mais rigoroso de Hohenberg e Kohn. Embora as bases do método do funcional da densidade tenham sido estabelecidas a partir dos trabalhos de Hohenberg e Kohn, em 1964, e de Kohn e Sham, em 1965, apenas a partir da metade da década de 1970 a tecnologia dos computadores atingiu o desenvolvimento suficiente para permitir uma melhor exploração de tal método.

Sabe-se da teoria quântica que as informações relevantes para a descrição de um sistema físico, está incluída na função de onda total $\Psi(\vec{r})$ desse sistema. Porém a função de onda é uma função dependente de $4N$ variáveis (3 espaciais e uma de spin), isso faz com que o tempo computacional se torne muito elevado. A partir dessa dificuldade, Hohenberg e Kohn, propuseram utilizar a densidade eletrônica do sistema $\rho(\vec{r})$ como objeto fundamental em problemas de estrutura eletrônica,

pois, a densidade eletrônica depende somente de três variáveis espaciais (a expansão dessa teoria para sistemas com polarização de spin, SDFT, introduz uma variável ao problema), resultando assim em equações no espaço tridimensional associadas a $\rho(\vec{r})$, mais simples que a equação de Schrödinger. A contribuição de Hohenberg e Kohn à DFT está relacionada, principalmente, à formulação de dois teoremas em 1964, porém, em 1965 a DFT tem um avanço mais significativo devido ao trabalho desenvolvido por W.Kohn e L.Sham (KOHN, et al., 1965) em relação à aplicabilidade dessa teoria.

2.4 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Em 1964, Hohenberg e Kohn (HOHENBERG, et al., 1964) postularam dois teoremas fundamentais, mostrando que a energia do estado fundamental e outras propriedades de um sistema são unicamente definidas pela densidade eletrônica.

Nessa seção serão apresentados os dois teoremas de Hohenberg e Kohn, no qual a Teoria do Funcional da Densidade está baseada.

Teorema 1: *A densidade eletrônica do estado fundamental é determinada de modo unívoco, a menos de uma constante aditiva, a partir do potencial externo V_{ext} .*

Este teorema permite utilizar $\rho(\vec{r})$ para a descrição do sistema em questão.

O teorema 1 pode ser provado por *reductio ad absurdum*, a partir que $V_{ext}(\vec{r})$ é um potencial único de $\rho(\vec{r})$, a menos de uma constante aditiva.

Parte-se do pressuposto que existam dois potenciais externos $V_{ext}(\vec{r})$ e $V'_{ext}(\vec{r})$, diferenciando-se por um termo não constante que fornece o mesmo $\rho(\vec{r})$ para o estado fundamental. Assim sendo, têm-se dois hamiltonianos (H e H'), que possuem estados fundamentais descritos por Ψ e Ψ' . Também têm-se que E_0 e E'_0 são energias do estado fundamental. Tomamos inicialmente Ψ' como uma função de onda tentativa para o problema H .

Com isso:

$$E_0 = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.9)$$

ou

$$E_0 < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H - H' + H' | \Psi' \rangle \quad (2.10)$$

Desenvolvendo o lado direito da expressão 2.10 em dois termos:

$$E_0 < \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | H - H' | \Psi' \rangle \quad (2.11)$$

Sendo que:

$$\langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle = E'_0 \quad (2.12)$$

e

$$H - H' = V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r}) \quad (2.13)$$

É possível assim escrever:

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r})[V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})]d\vec{r} \quad (2.14)$$

Agora, toma-se Ψ como uma função de onda tentativa para obter H' . Com isso:

$$E'_0 < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H' - H + H | \Psi \rangle \quad (2.15)$$

Abrindo o lado direito da igualdade da equação 2.15 em dois termos:

$$E'_0 < \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H' - H | \Psi \rangle \quad (2.16)$$

ou ainda:

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\vec{r})[v_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})]d\vec{r} \quad (2.17)$$

Somando as expressões 2.14 e 2.17, têm-se:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \quad (2.18)$$

É possível notar que na expressão 2.18, ocorre um contradição matemática. Com isso, pode-se concluir que não é possível, a partir de dois potenciais externos $V_{ext}(\vec{r})$ obter uma única densidade $\rho_0(\vec{r})$.

O que se pode concluir até esse instante é que a densidade eletrônica do estado fundamental é, em princípio, suficiente para se obter todas as informações relevantes do sistema. Porém, para isso, é necessário saber com certeza que a densidade eletrônica representa realmente a densidade do estado fundamental que se está procurando. Para isso, será descrito no próximo tópico, o segundo teorema de Hohenberg e Kohn.

Teorema 2 *A densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ é aquela que minimiza o funcional da energia $E[\rho]$.*

O segundo teorema de Hohenberg e Kohn nos diz que se $\tilde{\rho}(\vec{r})$ não for a densidade do estado fundamental então, $E_\nu[\tilde{\rho}] > E_0[\rho_0]$. E ainda de acordo com o primeiro teorema, existe uma relação direta entre a densidade eletrônica do estado fundamental, ρ_0 , e a correspondente função de onda. Porém o inverso nem sempre é verdadeiro, ou seja, uma infinidade de funções de onda $\tilde{\psi}$, quando integradas, podem resultar na função ρ_0 .

2.5 Equações de Kohn-Sham

Até o momento, foi vista a descrição dos teoremas de Hohenberg e Kohn que dizem que existe uma densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ que fornecerá

a energia do estado fundamental e as demais propriedades relevantes do sistema. Entretanto, para encontrar o funcional que gera a energia total do estado fundamental a partir da densidade eletrônica, os teoremas de HK não são suficientes.

As equações de Kohn-Sham compõem um sistema autoconsistente, que são similares às equações de Hartree-Fock (ASHCROFT, et al., 1976), porém, diferentemente dessa, incluem os efeitos de troca e correlação $V_{xc}(\vec{r})$.

Podemos escrever o hamiltoniano para um sistema de muitos corpos como:

$$H = T + V + V_{ext} \quad (2.19)$$

onde os termos do hamiltoniano 2.19 significam respectivamente o operador associado à energia cinética dos elétrons, a energia potencial da interação coulombiana elétron-elétron e a energia potencial externa, ou seja, a energia potencial de interação dos elétrons com os núcleos em repouso.

Pode-se ainda escrever o termo de energia cinética como:

$$T = T_S + T_C \quad (2.20)$$

onde o primeiro termo T_S representa o operador associado à energia cinética de um sistema não interagente e o termo T_C representa os efeitos de correlação presentes em T .

Também é possível escrever o termo de energia potencial como:

$$V = V_H + V'_x \quad (2.21)$$

onde o termo V_H representa a energia de Hartree, com isso, o termo V'_x incorpora os efeitos de troca contidos em V . Relacionando os termos de troca e correlação é possível escrever:

$$V'_x + \hat{T}_C = V_x + \hat{V}_C = \hat{V}_{xc} \quad (2.22)$$

onde V_x é o termo associado à energia de troca e \hat{V}_C o termo relacionado à energia de correlação.

A partir disso é possível escrever o funcional energia total como:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + V_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.23)$$

onde os termos $T_S[\rho]$ e $V_{xc}[\rho]$ representam, respectivamente, os funcionais correspondentes à \hat{T}_S e \hat{V}_{xc} .

A equação 2.23 representa o funcional energia associado a um sistema de elétrons não interagentes com duas energias potenciais (uma associada aos efeitos de troca e correlação e outra associada à interação com os núcleos em repouso).

Já o termo $T_S[\rho]$ não representa a energia cinética do sistema real de muitos elétrons, que seria inviável de calcular devido aos efeitos de muitos corpos, mas sim, representa a energia cinética de um sistema fictício de partículas que não interagem

entre si, porém, têm uma densidade de partícula $\rho_0(\vec{r})$ para o estado fundamental idêntica a do sistema real.

O termo para o funcional $V_{xc}[\rho]$ associado à energia de troca e correlação inclui todos as demais contribuições não incluídas nos outros termos da expressão 2.23. Essas contribuições são: 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 $T_S[\rho]$ e também a correlação para a interação de cada elétron consigo próprio, incorporada em V_H , que representa a energia potencial coulombiana clássica.

A expressão 2.23 apresenta o funcional $V_{xc}[\rho]$, sendo que esse termo incorpora toda a dificuldade do problema de muitos corpos. A vantagem prática de escrever tal equação nessa forma é que o funcional desconhecido $V_{xc}[\rho]$ é menor do que os demais termos dessa equação, com isso algumas aproximações representam este termo com bastante satisfação, o que será discutido posteriormente nesse trabalho.

A densidade de partícula do estado fundamental pode ser encontrada minimizando a equação 2.23, em termos da derivada funcional:

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\}_{\rho=\rho_0} = 0 \quad (2.24)$$

onde μ é o multiplicador de Lagrange introduzido a fim de incorporar o vínculo de conservação do número de partículas.

Para uma melhor compreensão das equações de Kohn-Sham é conveniente iniciar com um caso mais simples, como é o caso de um sistema de N elétrons não interagentes submetidos a um potencial externo $V(\vec{r})$. Com isso, pode-se escrever a expressão 2.23 como:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + V[\rho] \quad (2.25)$$

ou ainda:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.26)$$

Substituindo 2.26 em 2.24 e minimizando, obtêm-se:

$$\frac{\delta T_S[\rho_0]}{\delta\rho_0} + V(\vec{r}) - \mu = 0 \quad (2.27)$$

Sabendo-se que $T_S[\rho]$, pode ser escrito como:

$$T_S[\rho] = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d\vec{r} \quad (2.28)$$

onde ϕ_i são as funções de onda de um gás de elétrons não interagentes.

A densidade de carga do estado fundamental para um sistema não interagente é:

$$\rho_0 = \sum_{i=1}^{ocup.} |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.29)$$

Com isso consegue-se determinar a solução da equação 2.27 satisfazendo, o vínculo da conservação do número de partículas e a equação 2.29, resolvendo a equação de Schrödinger de uma única partícula, dada pela expressão abaixo:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} + V(\vec{r})\right]\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}). \quad (2.30)$$

Escrevendo a energia do estado fundamental como a soma dos autovalores:

$$E[\rho_0] = T_S[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r})V(\vec{r})d\vec{r} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \quad (2.31)$$

Agora, minimizando o funcional da equação 2.23, têm-se que:

$$\frac{\delta T_S[\rho_0]}{\delta \rho_0} + \frac{\delta V_{xc}[\rho_0]}{\delta \rho_0} + V(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \mu = 0. \quad (2.32)$$

Comparando-se as equações 2.32 e 2.27, nota-se que as mesmas são equivalentes, sendo que na equação 2.32 "surge" um potencial efetivo que é o chamado potencial de Kohn-Sham. Tal potencial é definido como:

$$V_{ef}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \frac{\delta V_{xc}[\rho_0]}{\delta \rho_0} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.33)$$

onde $V_{xc}(\vec{r})$ é definido como:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{xc}[\rho_0]}{\delta \rho_0}. \quad (2.34)$$

A partir desse potencial, pode-se escrever a equação 2.30, como:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ef}(\vec{r})\right]\phi(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}). \quad (2.35)$$

Com a densidade exata para o estado fundamental dada pela equação 2.29

As expressões 2.29, 2.33 e 2.35 são chamadas equações de Kohn-Sham, sendo as funções $\phi_i(\vec{r})$ os orbitais de Kohn-Sham e ϵ_i os autovalores de Kohn-Sham.

As equações de Kohn-Sham mostram que é possível substituir o problema de muitos corpos, onde se tem por objetivo determinar a densidade de partícula do estado fundamental de um sistema de N elétrons interagentes, por um problema mais simples e de partícula única.

Pode-se observar que ao desprezar-se a contribuição de troca e correlação, as equações de Kohn-Sham se reduzem às equações autoconsistentes de Hartree. É também relevante observar que desprezando a contribuição de correlação, as equações de Kohn-Sham se reduzem às equações de Hartree-Fock.

O método do funcional da densidade depende de encontrar expressões aproximadas e, ao mesmo tempo, suficientemente simples e precisas para esse funcional.

Agora, multiplicando cada termo da equação 2.35 à esquerda por $\phi_i^*(\vec{r})$ e integrando em \vec{r} , têm-se que:

$$\epsilon_i = \int \phi_i(\vec{r}) \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int |\phi_i(\vec{r})|^2 V_{ef}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.36)$$

Realizando a soma em i e considerando a expressão 2.29 é possível escrever:

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\vec{r}) \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int \rho_0(\vec{r}) V_{ef}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.37)$$

Verifica-se que o primeiro termo do lado direito da expressão 2.37 representa $T_S[\rho]$. Substituindo $V_{ef}(\vec{r})$ dado pela expressão 2.33 na equação 2.23 para $\rho = \rho_0$, obtêm-se:

$$\begin{aligned} E[\rho_0] = T_S[\rho_0] + \int [V_{ef}(\vec{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_0(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - V_{xc}(\vec{r})] \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} \\ + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho_0]. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Utilizando o resultado obtido em 2.37 em termos de $T_S[\rho_0]$ na equação 2.38, é possível escrever:

$$\begin{aligned} E[\rho_0] = \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \int \rho_0(\vec{r}) V_{ef}(\vec{r}) d\vec{r} + \int \rho_0(\vec{r}) V_{ef}(\vec{r}) d\vec{r} \\ - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \int \rho_0(\vec{r}) V_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} \\ + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho_0]. \end{aligned} \quad (2.39)$$

e por fim,

$$E[\rho_0] = \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_0(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho_0] - \int \rho_0(\vec{r}) V_{xc}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.40)$$

Com isso, uma vez obtida a solução autoconsistente para $\rho_0(\vec{r})$ das equações de Kohn-Sham, a energia total do sistema de muitos corpos no estado fundamental pode ser obtida a partir da equação 2.40.

2.6 Polarização de Spin e DFT

A teoria do funcional da densidade na formulação autoconsistente de Kohn-Sham é uma das ferramentas mais utilizadas para estudos de estrutura eletrônica. Até então a DFT limitou-se para sistemas, nos quais, a variável fundamental era a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ considerando implicitamente os efeitos de spin nesses sistemas físicos.

Na DFT com polarização de spin (SDFT - *Spin Density Functional Theory*) (PARR, et al., 1989), a densidade eletrônica total é separada em duas contribuições para essa variável: a densidade eletrônica para os spins *up* e *down*.

Com isso, a densidade eletrônica total pode ser escrita como:

$$\rho(\vec{r}) = \rho \uparrow (\vec{r}) + \rho \downarrow (\vec{r}) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \rho_{\sigma}. \quad (2.41)$$

A SDFT possui grande importância quando existe a interação de campo magnético externo ou no caso em que a polarização de spin surge espontaneamente, como no caso de algumas configurações estudadas nesse trabalho.

A SDFT é em grande parte oriunda dos princípios de construção da DFT, sendo que na maioria das vezes é apenas necessário a adição aos termos dos índices de spin *up* e *down* e, quando necessário, determinar termos como densidade de carga total, é preciso apenas realizar uma soma desses índices.

Por isso uma descrição teórica da DFT, ao invés da SDFT, é possível sem desprezar informações relevantes, ganhando-se assim em simplicidade na descrição dessa teoria.

Com isso, é possível escrever o funcional Energia Total 2.23 como:

$$E = E[\rho \uparrow, \rho \downarrow]. \quad (2.42)$$

Agora, para encontrar as densidades eletrônicas (*up* e *down*) que minimizem 2.42 é necessário construir duas equações de Kohn-Sham, sendo uma para cada spin, com seus respectivos potenciais efetivos 2.33. Nesta expressão, o primeiro e o terceiro termos do lado direito da expressão (os termos coulombianos) não alteram-se, porém o segundo termo dessa mesma expressão (termo de troca e correlação) torna-se dependente da polarização de spin, ou seja, V_{xc} torna-se $V_{xc,\sigma}$. O mesmo ocorre com o termo de energia cinética de um sistema não interagente e T_S torna-se $T_{S,\sigma}$. Com isso, os orbitais e autovalores de Kohn-Sham modificam-se.

Portanto, resolvendo autoconsistentemente as equações de Kohn-Sham separadamente, obtêm-se a densidade eletrônica para os sistemas com polarização de spin.

$$\rho_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{ocup.} \phi_{i,\sigma}^*(\vec{r}) \phi_{i,\sigma}(\vec{r}). \quad (2.43)$$

E utilizando a equação 2.41, obtêm-se a densidade eletrônica para o estado fundamental.

2.7 Aproximação para o funcional de troca e correlação

Até o presente momento foi apresentada a estrutura formal do método do funcional da densidade (DFT), utilizando o formalismo de Kohn-Sham. A aplicabilidade da DFT depende de uma boa aproximação para os termos de troca e correlação,

que são os termos de maior dificuldade de interpretação física dentro do formalismo da densidade.

A forma mais simples de aproximação para o termo de troca e correlação é a Aproximação da Densidade Local (*Local Density Approximation - LDA*), onde se considera um gás homogêneo de elétrons, cuja densidade eletrônica num dado ponto é constante, não dependendo assim das vizinhanças. Porém, é conhecido que em sistemas reais, essa densidade não é homogênea, fazendo com que a LDA não seja uma boa aproximação para esse tipo de sistemas.

Existem outros tipos de aproximações semelhantes à LDA, tal como a LSDA, que é a aproximação da densidade de spin local, sendo que nessa aproximação considera-se a polarização de spin.

Porém, a LDA apresenta alguns problemas, tais como: subestima o *gap*, superestima as energias de ligação e dissociação em moléculas e sólidos. Esses problemas também são verificados na LSDA, com isso, tal aproximação também não apresenta uma boa resposta para alguns sistemas físicos, como, por exemplo, os sistemas estudados nesse trabalho.

Como sabe-se que a densidade de um sistema real varia espacialmente, uma outra aproximação que considere essa variação se faz necessária. Essa aproximação considera não apenas a densidade $\rho(\vec{r})$ num ponto, mas também o módulo do gradiente dessa densidade. A aproximação para o termo de troca e correlação utilizada nesse trabalho é a Aproximação do Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation - GGA*).

O funcional para a GGA é escrito como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla] = \int \rho(\vec{r}) e_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) d\vec{r} \quad (2.44)$$

A aproximação depende da escolha da função $e_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)$, de maneira que diferentes parametrizações levem a funcionais diferentes, ao contrário do que ocorre com a LDA, onde sabe-se que apenas um e_{xc} é correto.

Das diversas parametrizações encontradas na literatura, a mais comumente utilizada é a desenvolvida por Perdew, Burke e Ernzerhof (PERDEW, J.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M., 1996), que foi a utilizada nesse trabalho.

Em comparação com a LDA, a GGA descreve melhor energias de ligação e dissociação de moléculas e sólidos, sendo que ambos os funcionais tendem a subestimar, em torno de 30% o *gap* de energia em semicondutores e isolantes (ZIESCHE, P.; KURTH, S.; PERDEW, J., 1998).

Tanto a aproximação LDA quanto a GGA, possuem características bastante peculiares, sendo então uma questão de conveniência a escolha de uma ou de outra aproximação, levando-se em conta o sistema físico a ser estudado.

No nosso trabalho, optamos por utilizar a GGA, pois, um dos objetivos do nosso trabalho é a determinação de energias e com isso, realizar o estudo da estabilidade desses sistemas físicos.

2.8 Teoria do Pseudopotencial

Ainda hoje, cálculos envolvendo todos os elétrons de um dado sistema, continuam sendo computacionalmente custosos e até mesmo impossíveis de serem realizados. Para resolver tal problema utiliza-se algumas aproximações, sendo que uma dessas aproximações é a aproximação do pseudopotencial.

Nesta aproximação é possível considerar os elétrons de um certo átomo como sendo, de caroço (elétrons das camadas mais internas do átomo) e elétrons de valência (elétrons das camadas mais externas), sendo esses últimos os elétrons que efetivamente participam das ligações químicas.

Em posse dessa aproximação, a energia total 2.23 pode ser obtida a partir da substituição da densidade eletrônica total pela de valência e o potencial V_{ext} pelo pseudopotencial.

Para se construir os pseudopotenciais existem vários métodos, e esses pseudopotenciais resultantes podem ser divididos em dois grandes grupos:

1. Pseudopotenciais empíricos: são ajustados a partir de certos parâmetros, afim de reproduzir alguns dados experimentais.
2. Pseudopotenciais *ab initio*: são construídos de forma a se obter a solução da equação de Schrödinger exata para um átomo isolado.

O segundo grupo de pseudopotenciais é o mais utilizado para estudos de estrutura eletrônica. Os principais pseudopotenciais desse grupo são os chamados pseudopotenciais de norma conservada, dentre os quais se destacam as formulações de Troullier e Martins (TROULLIER, et al., 1991) e Bachelet, Hamann e Schlüter (BACHELET, et al., 1982).

Para os cálculos de estrutura eletrônica, os pseudopotenciais são obtidos a partir do cálculo da função de onda atômica de todos os elétrons. Para se realizar isso na DFT, resolve-se a equação de Kohn-Sham radial de maneira autoconsistente:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(\rho, r) \right) r R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} r R_{nl}(r), \quad (2.45)$$

onde $R_{nl}(r)$ é a função de onda (radial) de todos os elétrons de valência, $V(\rho, r)$ é a soma dos potenciais de Hartree e de troca e correlação. Os números quânticos principal e angular são, respectivamente, representados por n e l .

Substitui-se assim a função de onda atômica radial R_l da região do caroço, por uma função analítica conveniente chamada $F(r)$.

A formulação geral consiste em obter a pseudofunção de onda, sendo essa idêntica à função de onda efetiva para $r > r_c$. Onde r_c é o raio de corte, ou seja, o raio da região com distribuição de carga esfericamente simétrica do caroço.

Podemos escrever a função $F(r)$ (TROULLIER, MARTINS, 1991; KERKER, 1980) como:

$$F(r) = r R_l^{PS}(r) = r [r^l f(r)] \quad (2.46)$$

onde $R_l^{PS}(r)$ é a pseudofunção de onda radial na região do caroço e $f(r)$ é uma função exponencial podendo ser escrita na forma $e^{p(r)}$, onde $p(r)$ é um polinômio.

A partir disso, a equação de Kohn-Sham radial pode ser escrita como:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{PS}(r) \right) r R_l^{PS}(r) = \epsilon_l r R_l^{PS}(r), \quad (2.47)$$

ou ainda:

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} \left(r R_l^{PS}(r) \right) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \left(r R_l^{PS}(r) \right) + V^{PS}(r) \left(r R_l^{PS}(r) \right) = \epsilon_l r R_l^{PS}. \quad (2.48)$$

Rearranjando os termos da equação acima, é possível escrever:

$$V^{PS} = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} \frac{r R_l^{PS}}{R_l^{PS}} \quad (2.49)$$

Hamann, Schlüter e Chiang (HSC) (HAMANN, D.R; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C., 1979) propuseram um conjunto de condições para a determinação de R_l^{PS} que gerem os pseudopotenciais de norma conservada. Tais condições são:

1. As pseudofunções de onda para elétrons de valência (PS) geradas usando-se o pseudopotencial, não devem conter nodos. Isso se deve ao fato de que desejamos construir pseudofunções de onda mais suaves e para determinar V^{PS} devemos inverter a equação de Schrödinger.
2. A pseudofunção de onda radial normalizada deve ser igual à função de onda radial de todos os elétrons para $r > r_c$, onde r_c é o raio de corte.
3. As cargas contidas abaixo de r_c para todas as funções de onda (pseudofunção de onda de valência e função de onda radial de todos os elétrons) devem ser iguais.
4. Os autovalores de energia de todos os elétrons de valência e do pseudopotencial devem ser iguais, ou seja: $\epsilon_l^S = \epsilon_l^{ae}$.

A partir das condições acima descritas, Troullier e Martins [TM] (TROULLIER, N.; MARTINS, J.L., 1991), propuseram a seguinte forma para a construção dos pseudopotenciais de norma conservada:

$$p(r) = C_0 + C_2 r^2 + C_4 r^4 + C_6 r^6 + C_8 r^8 + C_{10} r^{10} + C_{12} r^{12}. \quad (2.50)$$

onde os coeficientes C_i são calculados numericamente levando em consideração as condições anteriormente citadas, resultando assim em pseudopotenciais suaves que permitem uma rápida convergência na energia total, e com isso, uma rápida convergência das propriedades do sistema com relação ao aumento do número de funções base.

O objetivo agora passa a ser a escolha das funções base para a expansão dos estados de Bloch.

Os dois principais tipos de expansão encontrados na literatura são: PW (onda planas - *Planes Waves*) e LCAO (Combinação Linear de Orbitais Atômicos - *Linear Combination of Atomic Orbital*).

Dentre essas duas bases, a LCAO é computacionalmente mais acessível, sendo essa a base escolhida para a realização dos cálculos contidos nessa dissertação.

2.9 Funções de Base

Para sistemas periódicos os cálculos podem ser realizados através de uma expansão em um conjunto adequado de funções base. Um método bastante utilizado é o método da expansão em ondas planas (PW). Tal método apresenta a vantagem de ser bastante simples de ser implementado computacionalmente, porém, a principal desvantagem é a quantidade elevada de funções base necessárias para a descrição de forma precisa dos orbitais de Kohn-Sham, fazendo com que o custo computacional para os cálculos que utilizam tal método, seja muito elevado.

Uma outra maneira de resolver a equação de Kohn-Sham utilizando funções base é escrevendo os orbitais de Kohn-Sham como sendo uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO).

Na base LCAO os autoestados ψ_i são expandidos como uma combinação linear de funções semelhantes a orbitais atômicos localizados sobre os sítios atômicos e satisfazem a equação:

$$H\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (2.51)$$

De acordo com o Teorema de Bloch (KITTEL, C., 2006), têm-se que a função de onda de um sólido, cujas células unitárias possuem simetria translacional, pode ser escrita como:

$$\psi_i(\vec{r} + \vec{R}, \vec{k}) = \exp[i\vec{k} \cdot \vec{R}] \psi_i(\vec{r}) \quad (2.52)$$

sendo \vec{R} um vetor da rede de Bravais.

A equação 2.52 também é conhecida como função de Bloch.

Uma forma funcional de satisfazer a função de Bloch 2.52 é:

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{k}, \alpha} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_\alpha} \phi_j(\vec{r} - \vec{R}_\alpha), \quad (j = 1, \dots, n). \quad (2.53)$$

onde ϕ_j é uma função atômica (ou semelhante) centrada em um átomo α da base. Já n é o número de funções de um átomo da base e a somatória é sobre todos os vetores da rede cristalina. Assim, utilizando essas expressões como uma base para expressar os estados de Bloch, têm-se que:

$$\psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_{j'=1}^n C_{ij'}(\vec{k}) \Phi_{j'}(\vec{r}, \vec{k}), \quad (i = 1, \dots, n). \quad (2.54)$$

Sendo os $C_{ij'}$ determinados pela equação 2.51. Sendo assim:

$$\epsilon_i = \frac{\langle \psi_i | H | \psi_i \rangle}{\langle \psi_i | \psi_i \rangle} \quad (2.55)$$

Substituindo a expressão 2.54 em 2.55, têm-se que:

$$\epsilon'_m(\vec{k}) = \frac{\sum_{jj'}^n C_{mj}^* C_{mj'} H_{jj'}(\vec{k})}{\sum_{jj'}^n C_{mj}^* C_{mj'} S_{jj'}(\vec{k})} \quad (2.56)$$

onde $\langle \Phi_j | H | \Phi_j \rangle = H_{jj'}$ é um elemento de matriz do operador hamiltoniano e $\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = S_{jj'}$ é um elemento de matriz de superposição, com (j e j' variando de 1 até n).

Utilizando o método variacional, os coeficientes C_{mj} são obtidos pela minimização dos $\epsilon_{mi}(\vec{k}) = \epsilon_m(\vec{k}, C_{ij})$. Assim, $\frac{\delta \epsilon_i(\vec{k})}{\delta C_{ij}^*} = 0$. Com isso, teremos:

$$\sum_{j'=1}^n H_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'} = \epsilon_i(\vec{k}) \sum_{j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'} \quad (2.57)$$

Onde o vetor coluna C_i é definido como:

$$C_i = \begin{bmatrix} C_{i1} \\ C_{i2} \\ C_{i3} \\ \vdots \\ \vdots \\ C_{in} \end{bmatrix} \quad (2.58)$$

A equação 2.57 representa um sistema de equações, podendo ser escrito da seguinte maneira:

$$HC_i = \epsilon_i(\vec{k}) SC_i \quad (2.59)$$

onde o problema apresentará solução diferente da solução trivial quando:

$$\det[H - \epsilon S] = 0. \quad (2.60)$$

A equação 2.60 é chamada de equação secular. De posse dessa equação secular é possível determinar todos os autovalores $\epsilon_i(\vec{k})$ para um dado \vec{k} . Como os valores $\epsilon_i(\vec{k})$ determinados, os coeficientes C_i são obtidos a partir das equações 2.56 e 2.57 e com isso os estados de Bloch poderão ser determinados a partir da equação 2.54

Uma vez descrita a metodologia aplicada nesse trabalho é necessário implementá-la computacionalmente. O código computacional SIESTA, que é um código computacional livre e descreve com precisão a metodologia descrita anteriormente.

2.10 O código Computacional SIESTA

O SIESTA (JUNQUERA, et al., 2001) (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms*-Iniciativa Espanhola para Simulações Eletrônicas com Milhares de Átomos) é um código computacional utilizado para resolver cálculos de primeiros princípios em estrutura eletrônica. Também é utilizado em simulações de dinâmica molecular de sólidos e moléculas. Com isso, esse código resolve de maneira autoconsistente a teoria descrita anteriormente nesse trabalho.

Tal programa foi desenvolvido por um grupo de pesquisadores espanhóis. Suas principais características são: utiliza o formalismo da DFT, ou seja, resolve as equações de Kohn-Sham padrão, de maneira autoconsistente, com aproximações LDA e GGA para o potencial de troca e correlação; utiliza pseudopotenciais de norma conservada; possibilita o uso de funções de base atômicas numéricas ou gaussianas, ambas estritamente localizadas, sendo que a eficiência computacional desse tipo de base pode superar bastante a de cálculos com base de ondas planas (PW), tanto em processamento, quanto em uso de memória.

As principais motivações que levaram-nos a utilizar tal código é devido ao fato que esse programa permite realizar simulações com um número relativamente grande de átomos; é um código aberto e sua linguagem de implementação foi o FORTRAN 90 e existem dois tipos de implementações, serial e paralela.

As principais quantidades calculadas pelo SIESTA, entre outras, são: energias totais e parciais, forças atômicas, momento de dipolo, densidade de estados e estrutura de bandas.

No código computacional SIESTA, as simulações são resolvidas em três etapas: geração dos orbitais que irão servir como base, construção das matrizes hamiltonianas de Kohn-Sham (KS) e de *overlap* (sobreposição) e ainda a resolução do hamiltoniano através do procedimento de KS.

O hamiltoniano de Kohn-Sham para as matrizes hamiltonianas e de *overlap* é escrito como:

$$H_{KS} = T + \sum_I V_I^{local}(\vec{r}) + \sum_I V_I^{KB}(\vec{r}) + V^H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}). \quad (2.61)$$

onde I é o índice atômico, T representa a energia cinética, o segundo e o terceiro termo são, respectivamente, as contribuições local e não-local do pseudopotencial do átomo I, $V^H(\vec{r})$ é o termo de Hartree e $V^{xc}(\vec{r})$ representa o potencial de troca e correlação.

$V_I^{local}(\vec{r})$ é a parte local do pseudopotencial e representa um operador de longo alcance que além do raio de corte do pseudopotencial, possui a forma $\frac{-Z}{r}$, sendo Z a carga efetiva do pseudo-íon que é definido como a diferença entre a carga atômica e a carga dos elétrons do caroço.

Afim de eliminar o longo alcance de $V_I^{local}(\vec{r})$, mantendo o confinamento dos orbitais de base, o potencial local $V_I^{local}(\vec{r})$ é substituído pelo potencial do átomo neutro $V_I(\vec{r})$ que é definido como: $V_I(\vec{r}) = V_I^{local} + V_I^{at}$. Onde V_I^{at} representa o potencial associado a uma densidade atômica ρ_I^{at} .

A partir disso, o hamiltoniano escrito na equação 2.61 pode ser escrito como:

$$H = T + \sum_I (V_I^N(\vec{r}) - V_I^{at}(\vec{r})) + \sum_I V_I^{KB}(\vec{r}) + V^H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}) \quad (2.62)$$

A adição de carga até obter o átomo neutro faz com que o termo V_I^{at} seja blindado, o que mantém V_I^N localizado. Para compensar a adição de carga ao sistema, o termo de Hartree V^H é alterado. Assim, a densidade eletrônica obtida de forma auto-consistente é separada em uma contribuição que representa a soma das densidades atômicas, onde leva-se em consideração os átomos isolados ($\sum_I \rho_I^{at}$) e uma outra contribuição de uma densidade de deformação ($\delta\rho$). Essa densidade $\delta\rho$ considera a informação da redistribuição de carga devido às ligações químicas. Realizando o mesmo procedimento para o termo de Hartree, o hamiltoniano 2.62 pode ser escrito como:

$$H = T + \sum_I V_I^{KB}(\vec{r}) + \sum_I V_I^N(\vec{r}) + \delta V^H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}) \quad (2.63)$$

Representado na equação 2.63 está o hamiltoniano resolvido utilizando o código computacional SIESTA. Este resolve o hamiltoniano eletrônico da equação 2.63 construindo a matriz hamiltoniana e de *overlap*. A solução autoconsistente das equações de KS representadas em 2.33 e 2.35 tem como resultado os orbitais de KS (ϕ_i) e os autovalores de KS (ϵ_i). De posse de ϕ_i é possível obter a densidade eletrônica conforme descrito em 2.29. Com a determinação dessa densidade eletrônica, podemos utilizar essa variável para estudarmos as forças sobre os átomos, a partir do procedimento de Hellmann-Feynman (HELLMANN, 1937; FEYNMAN, 1939). Para forças entre os átomos menores que 0,05 eV/Å consideramos que o sistema está em equilíbrio. A partir disso, é possível encontrar o funcional energia total E_0 que será mínimo para a densidade eletrônica do estado fundamental.

Capítulo 3

RESULTADOS

3.1 Introdução

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos para a adsorção de flúor em nanoestruturas de BC_2N . Inicialmente estudamos as características de nanotubos e de uma monocamada de BC_2N com um átomo de flúor adsorvido por célula unitária, suas propriedades eletrônicas e uma análise energética dessas estruturas. Após, realizamos o mesmo estudo, porém agora adsorvendo dois átomos de flúor por célula unitária em nanotubos de BC_2N do tipo *zigzag*, variando o sítio de adsorção do defeito.

Para isso, realizamos cálculos de primeiros princípios, dentro da teoria do funcional da densidade (DFT) levando em consideração os efeitos de polarização de spin. As equações de Kohn-Sham são resolvidas autoconsistentemente com a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) para o funcional de troca e correlação. Foi utilizado o código computacional SIESTA com uma base atômica numérica duplo-zeta com uma função de polarização adicional (DZP). Para garantir uma boa descrição da densidade de carga, um *cutoff* de 100 Ry é utilizado para projetar a densidade de carga no espaço real e calcular os elementos de matriz do hamiltoniano. A interação elétron-carço é descrita por pseudopotenciais de norma conservada de Troullier e Martins com uso dos projetores de Kleinman e Bylander. Usamos um parâmetro conhecido como *energy shift*. Sabemos que as funções base possuem um alcance finito, ou seja, possuem um raio de alcance que o chamado raio de corte r_c . Esse parâmetro pode ser entendido como um incremento em energia experimentado por cada orbital quando confinado. As estruturas foram consideradas relaxadas utilizando um critério de convergência das forças sobre os átomos de $0,05 \text{ eV}/\text{Å}$. O número de pontos $\vec{k}'s$ necessários para representar a zona de Brillouin, tanto para os nanotubos quanto para a monocamada foi de 2 pontos $\vec{k}'s$, utilizando o método de Monkhorst-Pack.

3.2 Nanotubos de BC_2N

Para os nanotubos de BC_2N foram feitos cálculos para nanotubos do tipo *armchair*(3,3) e *zigzag*(5,0) com diâmetros de 8,35 Å e 8,17 Å, respectivamente. Usando condições periódicas de contorno com supercélula de 15,13 Å na direção z para o nanotubo (3,3). A separação nas direções x e y são usadas de maneira a evitar a interação entre os nanotubos nessas direções e possui um valor de 18 Å. Para o nanotubo (5,0) a supercélula possui um valor de 17 Å (direção z) e o vácuo (direções x e y) de 18 Å. Usamos o método de supercélulas, com três células unitárias de BC_2N , contendo 160 átomos para o nanotubo *zigzag* e 144 átomos para o *armchair*.

Para esses cálculos foram considerados apenas um defeito (*armchair* e *zigzag*) e, para o nanotubo *zigzag* foram também estudados dois defeitos por célula unitária. Isso significa que o nanotubo é considerado infinito com uma densidade de defeitos linear, com 0,072 defeitos/Å para o *armchair* e 0,064 defeitos/Å para o *zigzag* e quando realizamos a adsorção de dois átomos de flúor, a densidade de defeito é 0,12 defeito/Å.

Inicialmente analisamos a estrutura para os nanotubos de BC_2N dos tipos *armchair* e *zigzag* em sua forma pristina. As distâncias de ligação foram encontrada para o nanotubo (3,3) como sendo: N-B 1,45 Å, C-B 1,54 Å, C-C 1,43 Å, N-C 1,40 Å. Já para os nanotubos (5,0) as distâncias de ligação são em torno de 0,01 Å menores que as do *armchair*, ou seja: N-B 1,43 Å, C-B 1,53 Å, C-C 1,42 Å, N-C 1,39 Å. As distâncias de ligação para os nanotubos *zigzag* e *armchair* são mostradas na figura 3.1 [(a) e (b)], respectivamente.

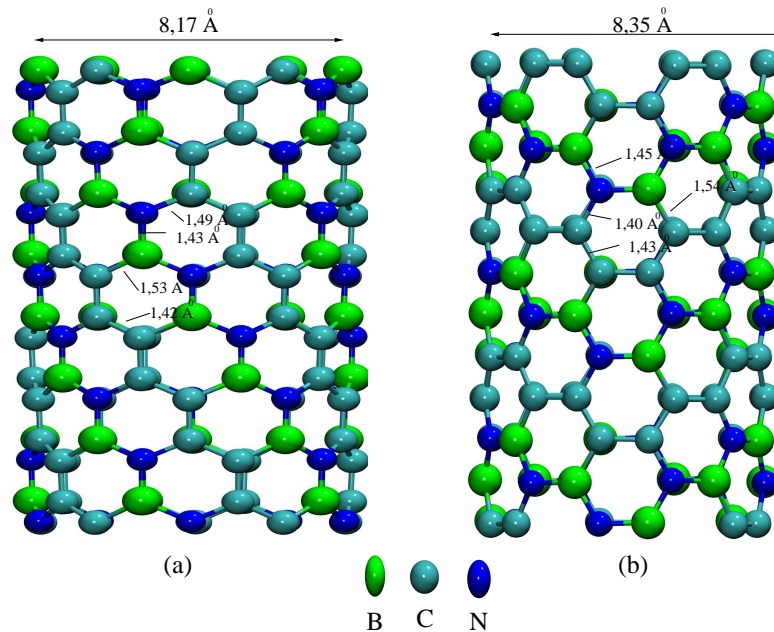


Figura 3.1: Distâncias de ligação para os nanotubos (a) *zigzag* (5,0) e em (b) *armchair* de BC_2N do tipo II

Agora serão apresentadas na figura 3.2 as estruturas de bandas para os nanotubos

de BC_2N em sua forma pristina. Analisando as estruturas de bandas, observamos que os nanotubos (3,3) e (5,0) apresentam características semicondutoras com um *gap* direto de aproximadamente 1,1 eV no ponto Γ para o nanotubo (5,0) e de 1,07 eV para o nanotubo *armchair*. Esses valores estão de acordo com os resultados experimentais obtidos por Yu e colaboradores (YU et al., 2000) que obtiveram um *gap* de energia de 1 eV para nanotubos de $B_xC_yN_z$.

Para realizar uma análise mais minuciosa dos estados eletrônicos dos nanotubos de BC_2N , utilizamos a análise da densidade de estados projetada (PDOS) sobre os átomos envolvidos nessa estrutura. A partir disso, podemos verificar que a maior contribuição para o topo da banda de valência tem a maior contribuição dos átomos de carbono do tipo I. Já para o fundo da banda de condução a maior contribuição se refere principalmente aos átomos de carbono do tipo II. Na figura 3.3 podemos verificar essa ocorrência.

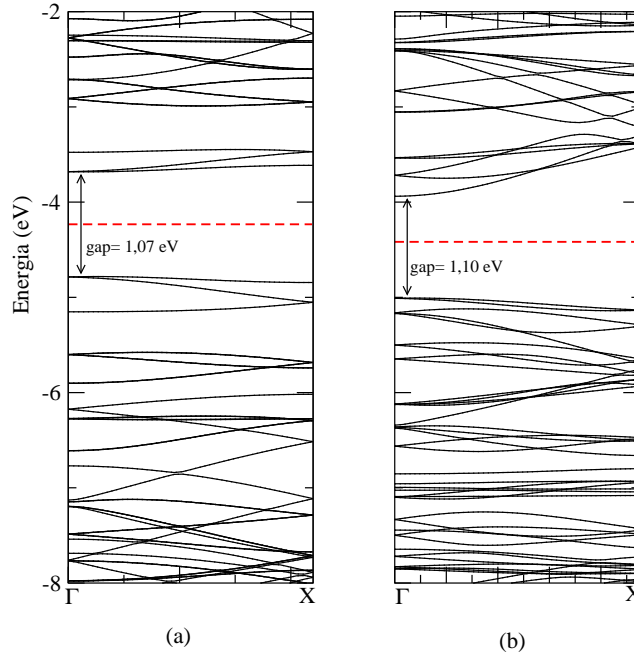


Figura 3.2: Estruturas de banda para os nanotubos de BC_2N na forma pristina. (a) Nanotubo de BC_2N *armchair* e (b) Nanotubo de BC_2N *zigzag*. A linha tracejada representa o nível de Fermi.

Para compreender a estabilidade de uma estrutura calculamos a energia de coesão. Para determinar esses valores de energia de coesão, utilizamos a expressão 3.1.

$$E_{coe} = \left(E_t - \sum_i n_i E_i \right) \quad (3.1)$$

onde E_t é a energia total do nanotubo de BC_2N na forma pristina, n_i representa o número de átomos de cada espécie química envolvido na estrutura e E_i é a energia por átomo isolado. De acordo com os nossos cálculos, obtivemos uma energia de

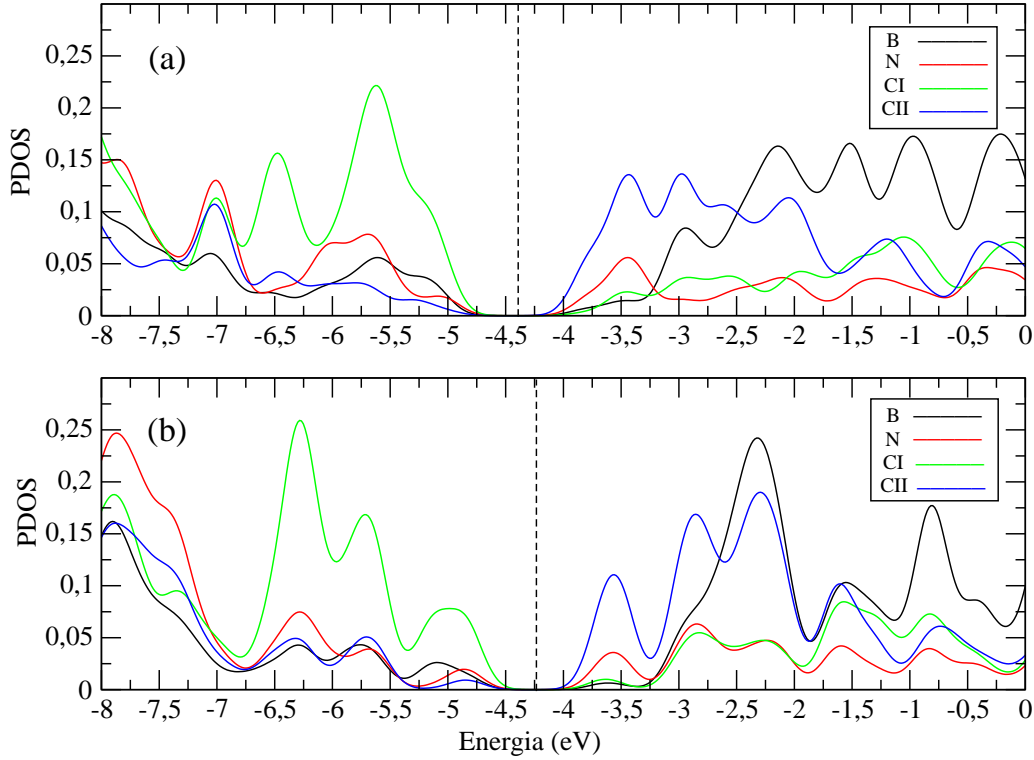


Figura 3.3: Densidades de estados projetada para (a) nanotubo *zigzag* e nanotubo (b) *armchair*. A linha tracejada representa o nível de Fermi.

coesão de $E_{coe} = -7,25$ eV/átomo para o nanotubo *zigzag* e de $E_{coe} = -7,27$ eV/átomo para o nanotubo *armchair*.

3.3 Adsorção de flúor em nanotubos de BC_2N

Nessa seção serão apresentados os resultados referentes à interação de um átomo de flúor por célula unitária em nanotubos de BC_2N .

Na estrutura de BC_2N existem quatro possíveis configurações para a adsorção de flúor, ou seja, quatro possíveis sítios de adsorção, considerando que o F tende a realizar uma ligação com um átomo do nanotubo. Os quatro sítios de adsorção investigados foram para a adsorção de flúor sobre o átomo de boro, o qual será representado por (F_B); flúor adsorvido sobre nitrogênio (F_N) e como citado no capítulo 1, existem dois tipos de carbono nessa estrutura que diferenciam-se um do outro em relação ao tipo de vizinhança que possuem. Com isso, a representação para o flúor adsorvido sobre o carbono do tipo I e flúor adsorvido sobre o carbono do tipo II serão representados, respectivamente, por (F_{CI}) e (F_{CII}).

Um outro tipo de defeito investigado foi a análise substitucional de flúor em nanoestruturas de BC_2N . Essas estruturas se mostraram instáveis.

O defeito do tipo adsorção se caracteriza pela adesão de moléculas ou átomos (adsorvido) sobre uma superfície sólida (adsorvente), que nesses casos são, respec-

tivamente, o átomo de flúor e as nanoestruturas de BC_2N (nessa seção serão apresentados somente para os nanotubos *armchair* e *zigzag*).

3.3.1 Análise estrutural e energética

Inicialmente foi realizado a adsorção do átomo de flúor sobre o átomo de boro nos nanotubos (5,0) e (3,3). O átomo de flúor é, inicialmente colocado, a uma distância aleatória de aproximadamente $1,1 \text{ \AA}$ do átomo de boro. Após a estrutura relaxar as distâncias de ligação N-B e C-B, em geral, aumentam em um valor da ordem de $0,01 \text{ \AA}$ para ambos os nanotubos. Já os valores para as ligações C-C e N-C permanecem praticamente inalterados. Também é possível notar que em ambos os nanotubos, ocorre um deslocamento radial (no sentido do raio do nanotubo) do átomo adsorvente da superfície do nanotubo. Isso, provavelmente se deve, aos pares eletrônicos presentes no átomo de flúor que acabam por repelir os elétrons responsáveis pelas ligações na estrutura de BC_2N . A distância de ligação F-B após a estrutura relaxada assume valores de $1,4 \text{ \AA}$, sendo que este último valor está de acordo com o valor encontrado na literatura (LEE, J.D. 2008) para a ligação F-B. A figura 3.4(a) representa o átomo de flúor adsorvido sobre o átomo de boro para o nanotubo *zigzag*.

Outro tipo de reação simulada foi a adsorção de flúor sobre o carbono do tipo I e carbono do tipo II.

Para a adsorção sobre o átomo de carbono, inicialmente o átomo de flúor foi colocado a uma distância de $1,1 \text{ \AA}$ da superfície do nanotubo, ou mais precisamente, do sítio do carbono do tipo II. Após a otimização da estrutura é possível notar uma pequena modificação na configuração local para ambos os nanotubos. Nota-se uma modificação nas distâncias de ligação presentes na estrutura e um deslocamento na direção radial do nanotubo, como ocorre na configuração F_B , porém com menor intensidade. Em comparação com a adsorção de flúor sobre o átomo de boro, podemos notar na figura 3.4(b) que nesse caso as distâncias de ligação sofrem um aumento maior do que no primeiro caso, aumentando as distâncias de ligação, para os átomos em torno do sítio de adsorção em torno de $0,08 \text{ \AA}$ em relação as distâncias da estrutura pristina.

Já para o nanotubo *zigzag* com flúor adsorvido no sítio do átomo de carbono I, a estrutura não apresenta um deslocamento radial considerável em comparação ao observado nos outros dois sítios de adsorção (F_B e F_{CI}). Porém as distâncias de ligação dos átomos em torno do sítio de adsorção são maiores para essa configuração. A distância da ligação F-C é de $1,52 \text{ \AA}$, a distância da ligação C-C é da ordem de $1,49 \text{ \AA}$ e a distância da ligação B-C é de $1,60 \text{ \AA}$. Essa estrutura está representada na figura 3.4(c).

Também foi realizada uma análise das propriedades estruturais da adsorção de flúor para o nanotubo *armchair*, porém, como podemos ver na figura 3.5 as distâncias de ligação entre os átomos próximos ao sítio de adsorção não sofrem muitas mudanças quando comparadas com os nanotubos *zigzag*. Com isso, a discussão realizada para o nanotubo (5,0) pode ser estendida também para o nanotubo (3,3).

Além das adsorções de F_B , F_{CI} e F_{CII} , para ambos os nanotubos, uma outra

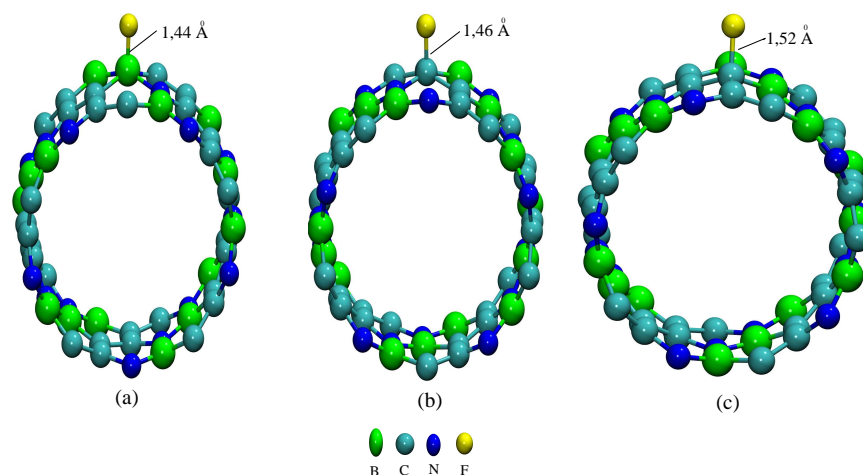


Figura 3.4: Adsorção de um átomo de flúor em nanotubos de BC_2N zigzag. Na figura (a) temos a representação de um átomo de flúor adsorvido sobre o átomo de boro, (b) um átomo de flúor adsorvido sobre o átomo de carbono do tipo II e (c) um átomo de flúor adsorvido sobre o átomo de carbono do tipo I.

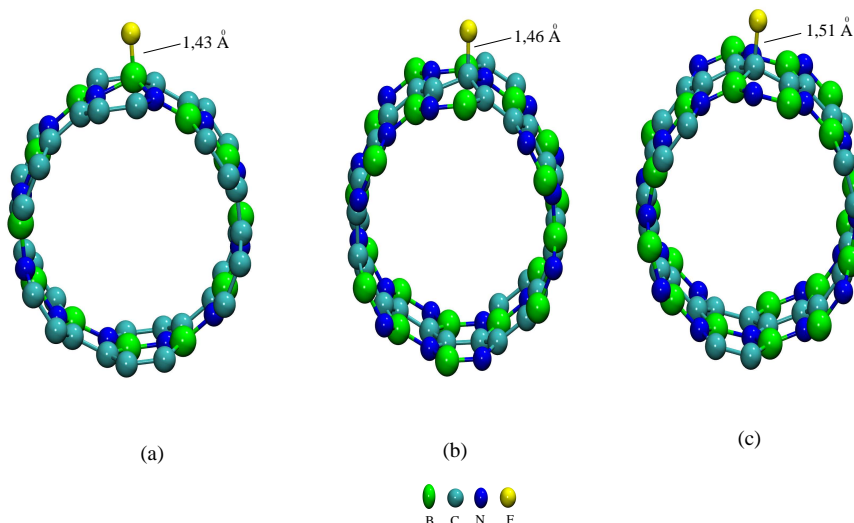


Figura 3.5: Adsorção de um átomo de flúor em nanotubos de BC_2N armchair. Na figura (a) temos a representação de um átomo de flúor adsorvido sobre o átomo de boro, (b) um átomo de flúor adsorvido sobre o átomo de carbono do tipo II e (c) um átomo de flúor adsorvido sobre o átomo de carbono do tipo I.

adsorção foi estudada para essa configuração de nanotubos de BC_2N . Ao simularmos a adsorção de flúor no sítio do átomo de nitrogênio, observamos que essa configuração não apresenta estabilidade após o relaxamento da estrutura, fazendo com que o átomo de flúor migre para o átomo de boro.

O motivo desses dois átomos não formarem uma ligação está relacionado ao fato do nitrogênio na estrutura de BC_2N realizar três ligações (N-B, N-B e N-C).

Sendo assim, o nitrogênio como é um elemento da família 15 da tabela periódica, atinge a configuração estável a partir das três ligações em que realiza. Porém, o flúor apresenta pares eletrônicos que podem vir a ser compartilhados em uma outra ligação e esse par eletrônico faz com que ocorra uma repulsão coulombiana entre as densidades de cargas do flúor e do nitrogênio, tornado com isso essa ligação instável.

No caso do átomo de flúor adsorvido no átomo de boro, a repulsão eletrônica entre F e a superfície ao redor do sítio de adsorção será maior do que nos outros casos. Nesse primeiro caso, ligados ao átomo de boro têm-se dois nitrogênios e um carbono. Como o nitrogênio possui um par eletrônico livre após a realização das suas ligações, irá ocorrer uma forte repulsão entre o átomo de flúor e a superfície do nanotubo, fazendo com que para adquirir uma maior estabilidade o flúor adquira essa configuração e atraia o átomo de boro consigo para o exterior da superfície do nanotubo.

Já para o flúor adsorvido no sítio do carbono do tipo II, o deslocamento radial dos átomos de flúor e de carbono será um pouco menor do que no caso anterior (F_B), pois nesse caso os átomos ligados ao átomo de carbono do tipo II são dois átomos de carbono e apenas um átomo de nitrogênio. Mesmo havendo apenas um átomo de nitrogênio ligado ao átomo adsorvente, existe uma ressonância entre os átomos de carbono e isso faz com que, juntamente com o par eletrônico do nitrogênio, exista uma repulsão eletrônica com o flúor, fazendo com que ocorra esse pequeno deslocamento radial.

Para a adsorção de F_{CI} o átomo de carbono do tipo I está ligado a dois átomos de carbono e a um átomo de boro. Nesse caso, a repulsão coulombiana é menor comparada com as anteriormente citadas e isso faz com que essa seja a configuração com o menor deslocamento radial.

O fato das distâncias de ligação na região em torno do sítio da adsorção serem $F_{CI} > F_{CII} > F_B$ nos leva a fazer uma análise relacionando o raio atômico dos átomos envolvidos nessa adsorção. Observamos que as distâncias de ligação estão diretamente relacionadas aos raios atômicos, ou seja, quanto maior o raio atômico dos átomos envolvidos, maior será a distância de ligação.

Para investigarmos a estabilidade dessas adsorções de flúor, ou seja, a estrutura mais favorável para ocorrer, realizamos o cálculo da energia de adsorção E_{ads} para essas estruturas. Os valores para essa energia foram obtidos utilizando a equação 3.2:

$$E_{ads} = E_t[NT + nF] - E_t[NT] - n\mu_F, \quad (3.2)$$

onde $E_t[NT + nF]$ representa a energia total do nanotubo com o átomo de flúor adsorvido, $E_t[NT]$ representa a energia total do nanotubo em sua forma pristina, μ_F representa o potencial químico do átomo de flúor (retirado da energia da molécula de F_2) e n é o número de átomos de flúor envolvidos na reação.

Para a estrutura do nanotubo de BC_2N com um átomo de flúor adsorvido no átomo de boro obtivemos uma energia de adsorção de: $E_{ads} = -2,77eV$ para o nanotubo (3,3) e de $E_{ads} = -2,70eV$ para o nanotubo (5,0). O que caracteriza esse processo de adsorção, um processo exotérmico.

A diferença de eletronegatividade em uma ligação química, irá relacionar o tipo de ligação que ocorrerá entre átomos. Quanto maior for essa diferença de eletronegatividade "mais polar" será essa ligação, fazendo com que esse tipo de ligação seja uma ligação mais estável. No caso do flúor adsorvido no átomo de boro essa diferença de eletronegatividade é de 2,0 eV, o que caracteriza esse tipo de ligação como covalente polar.

O valor para a reação de flúor adsorvido sobre o átomo de boro em nanotubos de BC_2N , pode ser explicado pelo fato do flúor e o boro possuírem uma eletronegatividade bastante diferente, ou seja, o valor para a eletronegatividade do flúor é de 4,0 eV e a do boro é de 2,0 eV (LEE, J.D., 2008). Isso faz com que esse tipo de adsorção seja bastante favorável, como já foi verificado para nanotubos de BN (ZHOU, et al., 2006).

O boro na estrutura de BC_2N realiza três ligações covalentes, duas do tipo N-B, e uma do tipo C-B. Com isso, o átomo de boro não atinge a configuração de um gás nobre com oito elétrons na camada de valência, tornando esse átomo bastante reativo. Nesse caso, o boro possui um comportamento de um ácido de Lewis.

Para as adsorções de flúor sobre o átomo de carbono, ou seja nos carbonos do tipo I e do tipo II, as energias de adsorção para essa reação apresentam valores menos negativos do que na adsorção do flúor sobre o átomo de boro. Mesmo sendo átomos de mesma espécie química, os carbonos de tipo I e do tipo II apresentam diferentes valores para a energia de adsorção em ambos os nanotubos. Para o F sobre o carbono do tipo I a energia de adsorção para o nanotubo (5,0) é de $E_{ads} = -1,05eV$ e para o nanotubo (3,3) essa energia de adsorção é de $E_{ads} = -1,20eV$. Na adsorção de flúor sobre o átomo de carbono do tipo II as energias de adsorção em ambos os nanotubos apresentam valores mais negativos comparados com a adsorção sobre o carbono do tipo I. Para os nanotubos *zigzag* e *armchair* as energias de adsorção no sítio do átomo de carbono do tipo II são de $E_{ads} = -1,25eV$ e $E_{ads} = -1,49eV$, respectivamente.

Essa diferença nos valores de energia de adsorção entre F_{CI} e F_{CII} pode ser explicada em termos do chamado efeito indutivo. Esse fenômeno está relacionado à tendência de um átomo atrair em sua direção os elétrons em uma ligação. Ou ainda, átomos mais eletronegativos tendem a deslocar em sua direção a densidade eletrônica responsável pela ligação química entre dois átomos.

Com isso, analisando o sítio do carbono do tipo I podemos ver que este está ligado a dois átomos de carbono e um átomo de boro. Já o átomo de carbono do tipo II está ligado a dois átomos de carbono e a um átomo de nitrogênio. Portanto, esses dois átomos de carbono se diferenciam apenas nas ligações C-B e N-C. Como no caso do carbono II o nitrogênio é mais eletronegativo que o carbono, a densidade eletrônica está mais próxima do átomo de nitrogênio do que no átomo de carbono, o contrário ocorre para o carbono do tipo I, no qual temos a ligação C-B, sendo nesse caso a densidade eletrônica está mais próxima do átomo de carbono, pois a eletronegatividade do carbono é maior que a do boro. Sendo assim, o átomo de flúor, que possui uma alta eletronegatividade, preferencialmente irá se ligar no átomo de carbono do tipo II comparado com a adsorção de flúor sobre o átomo de carbono do tipo I.

A tabela 3.1 mostra os valores para as energias de adsorção de flúor em nanotubos de BC_2N , *zigzag* e *armchair*.

Tabela 3.1: Energias de adsorção em eV, de flúor em nanotubos de BC_2N *zigzag* e *armchair*

Configuração	En.Ads. Nanotubo (5,0)	En.Ads. Nanotubo (3,3)
F_B	-2.70	-2.77
F_{CII}	-1.25	-1.49
F_{CI}	-1.05	-1.20
F_N	instável	instável

3.3.2 Propriedades Eletrônicas

Para analisarmos as propriedades eletrônicas da adsorção de flúor sobre os átomos da rede dos nanotubos de BC_2N (*armchair* e *zigzag*), construímos as estruturas de bandas, densidades de estados e densidades de cargas.

Inicialmente será feita uma análise da configuração que apresentou a maior estabilidade para a energia de adsorção que foi a reação F_B para ambos os nanotubos. Na figura 3.6 estão representadas as estruturas de bandas para os nanotubos *zigzag* e *armchair* para essa adsorção.

Na figura 3.6 podemos observar que não há mudanças significativas na estrutura de bandas para as configurações F_B [(b) e (d)] nas proximidades do topo da banda de valência e no fundo da banda de condução, quando comparadas com sua forma pristina [(a) e (c)]. É possível observar ainda que ambos nanotubos (5,0) e (3,3) apresentam características semicondutoras em suas estrutura de bandas, sem quebra de degenerescência de *spin*. E também podemos observar que o nível de Fermi é deslocado em direção ao topo da banda de valência.

Para analisarmos as contribuições dos átomos de flúor na estrutura de bandas, construímos a densidade de estados projetada (PDOS). Isso é feito na figura 3.7 para os nanotubos (5,0) e (3,3).

Podemos ver pela figura 3.7 para ambos os nanotubos, que o átomo de flúor não contribui para os níveis de energia próximos ao topo da banda de valência. Sendo que as maiores contribuições desse átomo encontram-se localizadas em uma região em torno de 2,35 eV abaixo do topo da banda de valência. Também é possível observar que o átomo de flúor não contribui para os níveis de energia localizados na banda de condução, pelo menos 4 eV acima do primeiro estado vazio.

O segundo sítio de adsorção de flúor mais estável é sobre o átomo de carbono do tipo II. Para fazer uma análise das propriedades eletrônicas dessa adsorção, inicialmente construímos a estrutura de bandas, mostrada na figura 3.8.

Como podemos observar na figura 3.8 [(b) e (d)], a adsorção do átomo de flúor sobre esse átomo é ligeiramente modificada para os dois nanotubos estudados. No nanotubo (5,0) introduz pequenas perturbações na banda de valência, onde temos um nível de *spin down*, representado por V_1 que está localizado logo acima do topo

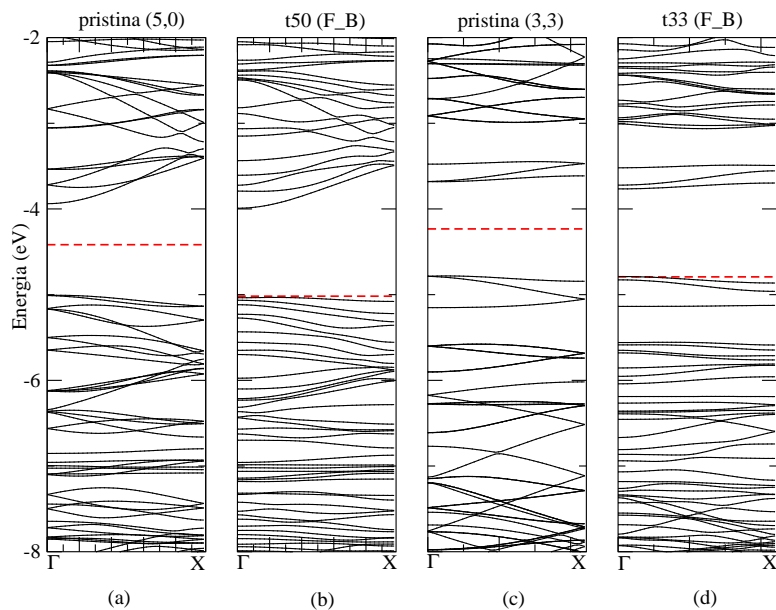


Figura 3.6: Estrutura de bandas para os nanotubos (5,0) e (3,3). Na figura (a) temos a representação do nanotubo (5,0) na forma pristina. Na figura (b) está representado a estrutura de bandas para a configuração F_B para esse mesmo nanotubo. Na figura (c) está representada a estrutura de bandas para o nanotubo (3,3) em sua forma pristina e na figura (d) a estrutura de bandas para a adsorção de flúor (F_B) para esse nanotubo. A linha tracejada representa o nível de Fermi

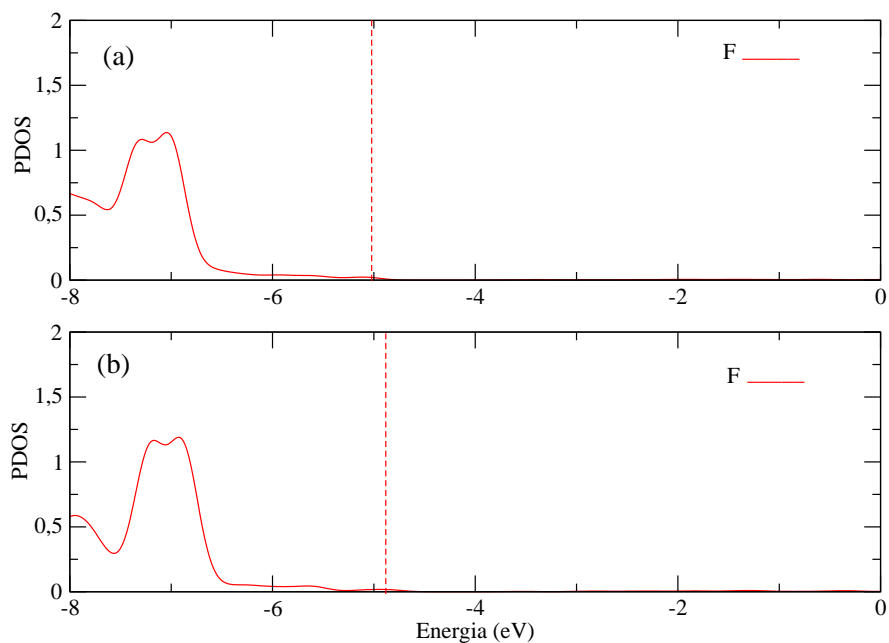


Figura 3.7: Densidades de Estado Projetada sobre o átomo de flúor para os nanotubos (a) *zigzag* e (b) *armchair*. A linha pontilhada representa o nível de Fermi.

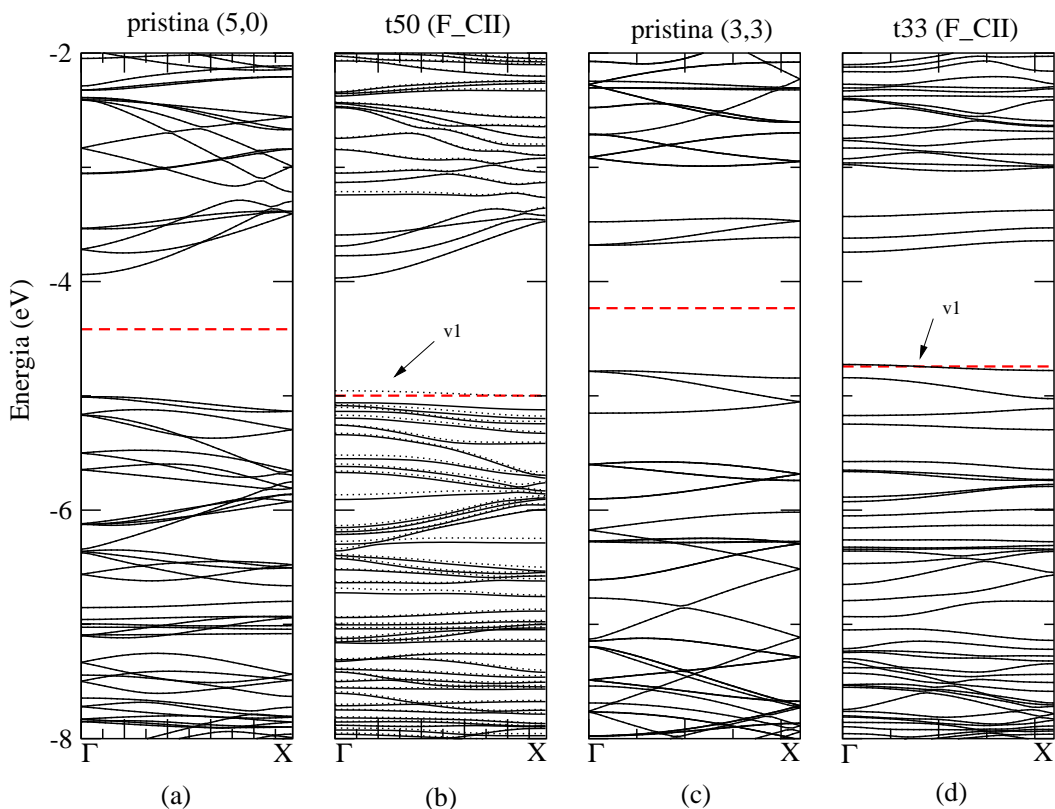


Figura 3.8: Estrutura de bandas para os nanotubos (5,0) e (3,3). Na figura (a) temos a representação do nanotubo (5,0) na forma pristina. Na figura (b) está representado a estrutura de bandas para a configuração F_{CII} para esse mesmo nanotubo. Na figura (c) está representada a estrutura de bandas para o nanotubo (3,3) em sua forma pristina e na figura (d) a estrutura de bandas para a adsorção de flúor (F_{CII}) para esse nanotubo. A linha tracejada representa o nível de Fermi.

da banda de valência. Para o nanotubo *zigzag* esse nível é degenerado em *spin*, ou seja, *up* e *down* e está parcialmente ocupado. Assim, em 3.9 (a) podemos observar que ocorre um aumento da densidade de estados (DOS) em torno de 0,2 eV acima da região do topo da banda de valência, o que se confirma também para o nanotubo (3,3) na figura 3.9 (b) onde pode ser observado um aumento da DOS nesta região. É interessante observar que o nível de Fermi está localizado em uma região onde temos estados eletrônicos parcialmente ocupados, isso significa que o sistema irá adquirir um caráter metálico.

Para analisarmos a origem desses níveis, construímos as isosuperfícies para as densidades de cargas (*up+down*), como mostrado na figura 3.10.

Como podemos observar na figura 3.10 (a), a maior contribuição para o nível V_1 no nanotubo (5,0) é devido ao átomo de carbono vizinho ao átomo de carbono adsorvente, ou seja, um átomo de carbono do tipo I. Também é possível observar uma contribuição do átomo de flúor, porém em menor escala. Para a figura 3.10 (b), nanotubo (3,3), observamos uma maior contribuição para o nível V_1 referente ao átomo de flúor adsorvido na estrutura.

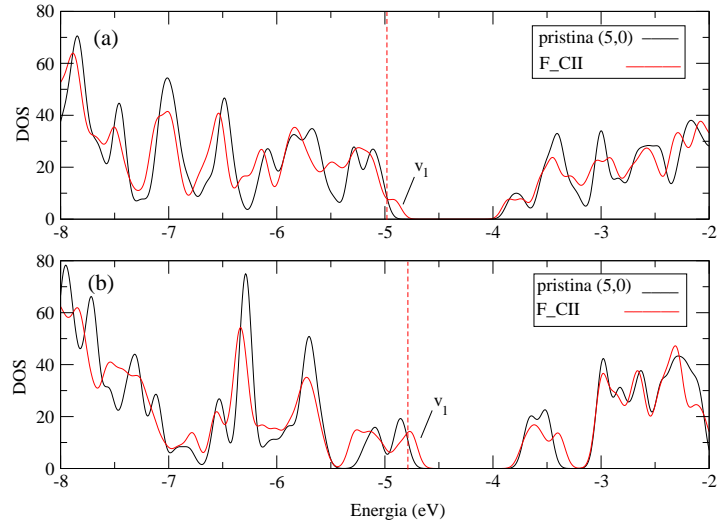


Figura 3.9: Densidades de estado total para os nanotubos (a) *zigzag* e (b) *armchair*. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi para o sistema F_{CI} .

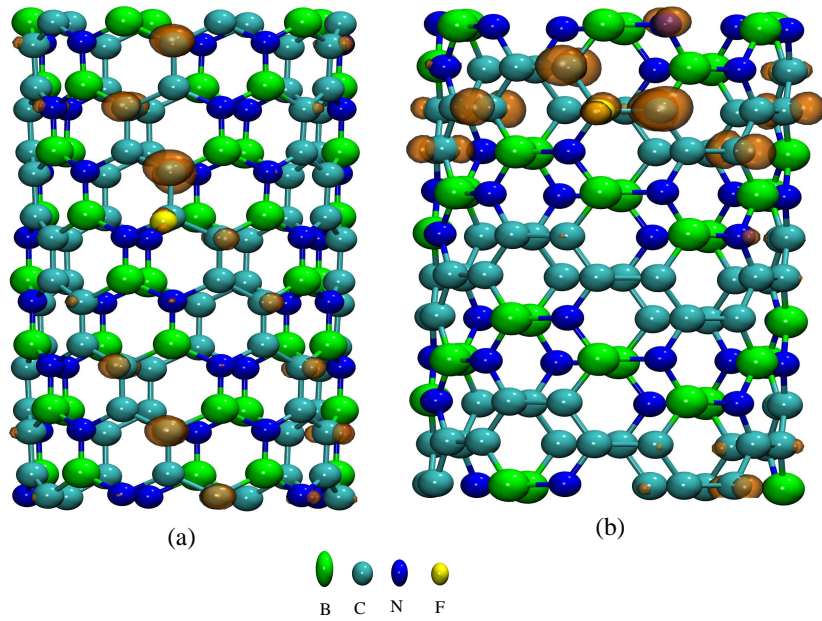


Figura 3.10: Isosuperfícies para as densidades de cargas totais ($up+down$) para os nanotubos (a) *zigzag* e (b) *armchair* referente ao nível de defeito V_1 para ambos os nanotubos. A isosuperfície usada foi de $0,0015 e/\text{\AA}^3$

Podemos observar que no caso do flúor adsorvido sobre o carbono do tipo II no nanotubo *zigzag*, a estrutura de bandas na figura 3.8 mostra que essa estrutura apresenta uma quebra de degenerescência de *spin*. Esse fenômeno dá origem a um momento magnético de *spin*.

Para determinar o momento magnético de *spin* utilizamos a seguinte equação:

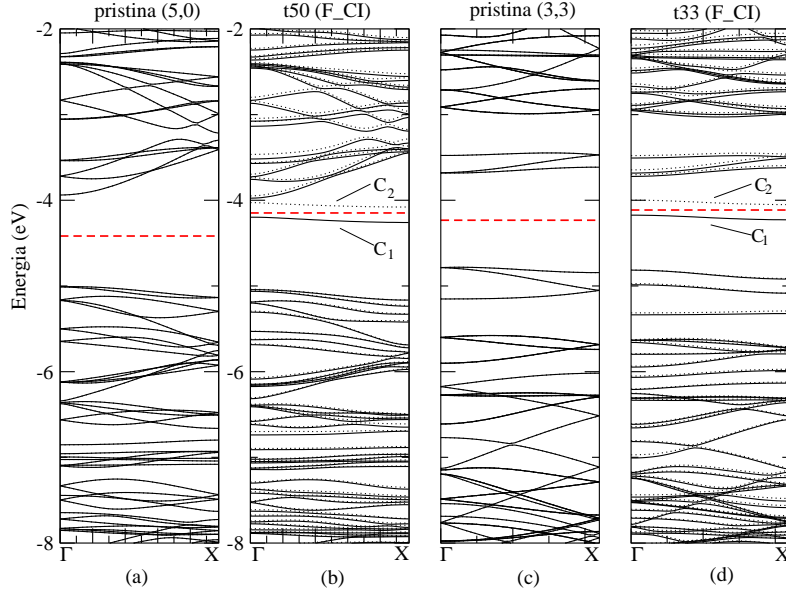


Figura 3.11: Estrutura de bandas para os nanotubos (5,0) e (3,3). Na figura (a) temos a representação do nanotubo (5,0) na forma pristina. Na figura (b) está representado a estrutura de bandas para a configuração F_{CI} para esse mesmo nanotubo. Na figura (c) está representada a estrutura de bandas para o nanotubo (3,3) em sua forma pristina e na figura (d) a estrutura de bandas para a adsorção de flúor (F_{CI}) para esse nanotubo. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

$$m_S = 2S\mu_B, \quad (3.3)$$

onde S representa a diferença entre as cargas totais *up* e *down*. Já o μ_B é o magnéton de Bohr que é escrito como $\frac{e\hbar}{2m_e}$, onde m_e é a massa do elétron. Obtemos com isso que para essa configuração, $m_S=0,5\mu_B$.

A adsorção de flúor sobre o átomo de carbono do tipo I representa o sítio de adsorção de mais alta energia de adsorção, ou seja, a configuração menos estável dentre as configurações estudadas (exceto a adsorção sobre o átomo de nitrogênio que se caracteriza como uma configuração instável). As estruturas de bandas para essa adsorção (F_{CI}), para ambos os nanotubos estudados estão apresentadas na figura 3.11.

Podemos observar nessa figura (3.11) que os nanotubos (5,0) e (3,3) apresentam quebra de degenerescência de *spin* em seus estados eletrônicos. O momento magnético para essa configuração, utilizando a equação 3.3 para o cálculo, é de $m_S = 0,69\mu_B$ e $m_S = 0,70\mu_B$ para os nanotubos (5,0) e (3,3), respectivamente. Ou seja, é praticamente o mesmo.

Analisando a figura 3.11 observamos níveis de defeito no *gap* de energia. O nível de Fermi é deslocado na direção do fundo da banda de condução, onde podemos observar que existem dois níveis de defeito no *gap* e próximos a banda de condução. Um nível é *up* (ocupado) e o outro é um nível *down* (vazio). Como estão próximos a banda de condução, denominaremos esses níveis como sendo C_1 e C_2 , respectiva-

mente.

Analisando a figura 3.12 (a) e (b) que apresenta a densidade de estado (DOS) para o defeito F_{CI} nos nanotubos (5,0) e (3,3), observamos dois picos acentuados em torno de 0,1 eV e outro em 0,3 eV abaixo do fundo da banda de condução para o nanotubo *zigzag*. Também são observados dois picos para o nanotubo *armchair* na região de 0,5 eV e outro em 0,7 eV abaixo do fundo da banda de condução, mostrando que os níveis de defeito C_1 e C_2 devem ser fortemente localizado para ambos os nanotubos.

É possível ainda analisar a origem desses níveis de defeito para a configuração de F_{CI} nos nanotubos (5,0) e (3,3), construindo as isosuperfícies para as densidades de cargas totais para os dois nanotubos. As densidades de cargas foram construídas para os dois níveis C_1 e C_2 para cada caso e estão nas figuras 3.13 e 3.14.

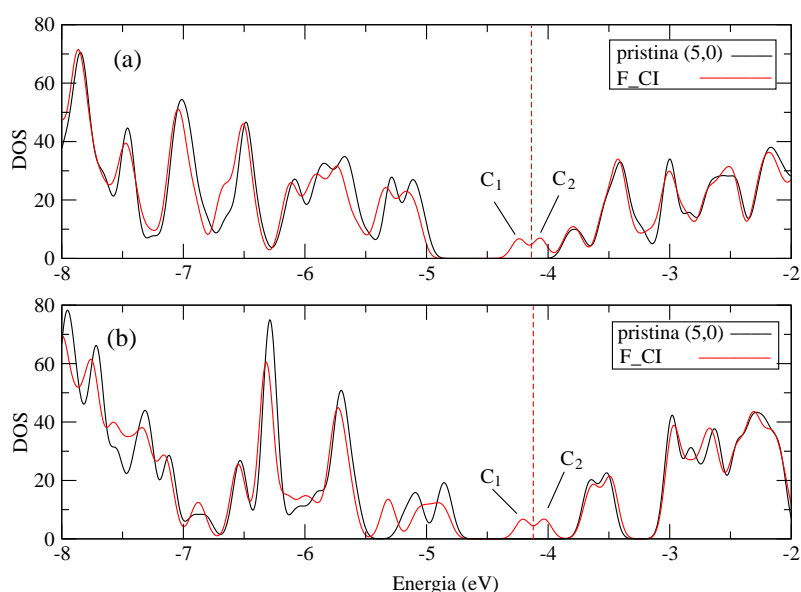


Figura 3.12: Densidades de estado total para os nanotubos (a) *zigzag* e (b) *armchair*. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi para o sistema F_{CI} .

Agora, observamos que as densidades de carga para C_1 (*up*) e C_2 (*down*) em ambos os nanotubos (*zigzag* e *armchair*), localizam-se na região do defeito, principalmente ao redor dos átomos de carbono e ao átomo de flúor adsorvido, o que mostra que os níveis de defeito são bem localizados.

Outra simulação que foi realizada para o nanotubo de BC_2N *zigzag* e *armchair* foi para o flúor adsorvido, inicialmente, sobre o átomo de nitrogênio. Porém essa não se caracteriza como uma reação estável, como já foi explicado na seção da análise energética dessas estruturas. Adsorvendo o flúor sobre o átomo de nitrogênio, o átomo adsorvido (flúor) migrou para um local onde fica sobre o átomo de boro vizinho a esse nitrogênio. Portanto, essa é uma reação instável.

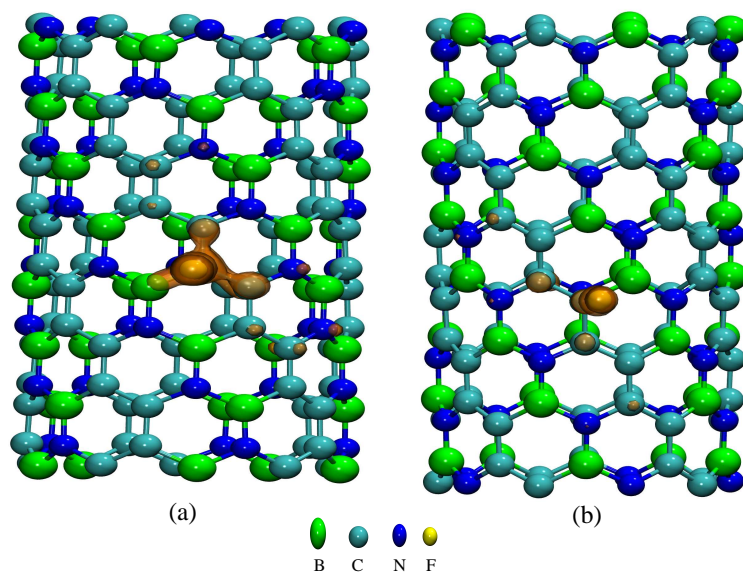


Figura 3.13: Isosuperfícies para as densidades de cargas totais para o nanotubo *zigzag*. Na figura (a) é apresentada a isosuperfície referente ao nível de defeito C_1 e em (b) a isosuperfície para o nível C_2 . A isosuperfície usada foi de $0,0015 e/\text{\AA}^3$

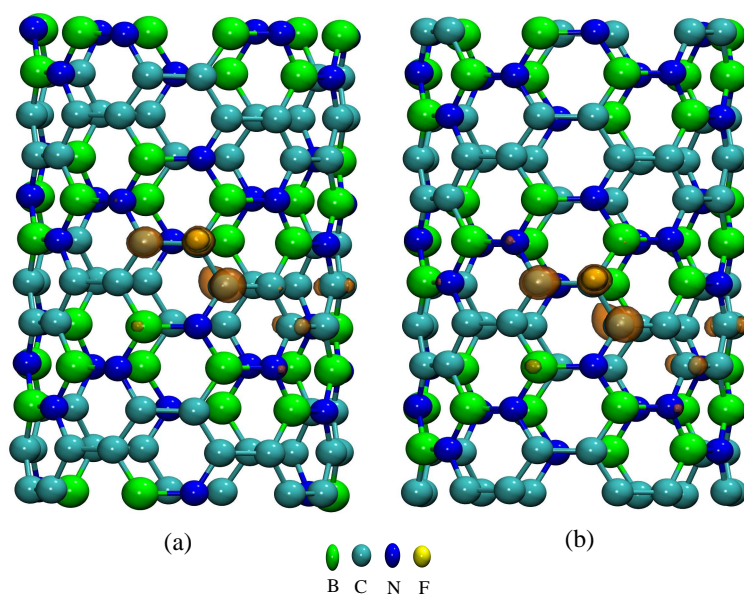


Figura 3.14: Isosuperfícies para as densidades de cargas totais para o nanotubo *armchair*. Na figura (a) é apresentada a isosuperfície referente ao nível de defeito C_1 e em (b) a isosuperfície para o nível C_2 . A isosuperfície usada foi de $0,0015 e/\text{\AA}^3$

3.4 Monocamada de BC_2N

Além do estudo envolvendo a adsorção de flúor em nanotubo de BC_2N , uma outra estrutura com essa mesma composição química foi estudada. Neste estudo

usamos uma célula unitária composta por 128 átomos arranjados na forma bidimensional e similar ao grafeno, que é a chamada monocamada de BC_2N .

A metodologia utilizada foi a mesma descrita anteriormente e usada para os nanotubos. Usamos condições periódicas de contorno com uma supercélula retangular de 20,12 Å na direção X e 17,43 Å na direção Y . A separação de 11,05 Å na direção z é usada de maneira a evitar a interação entre as monocamadas nessa direção. Nesse caso a zona de Brillouin é também retangular e tem os pontos de alta simetria que são os pontos X e M que estão localizados no centro de uma aresta e no vértice.

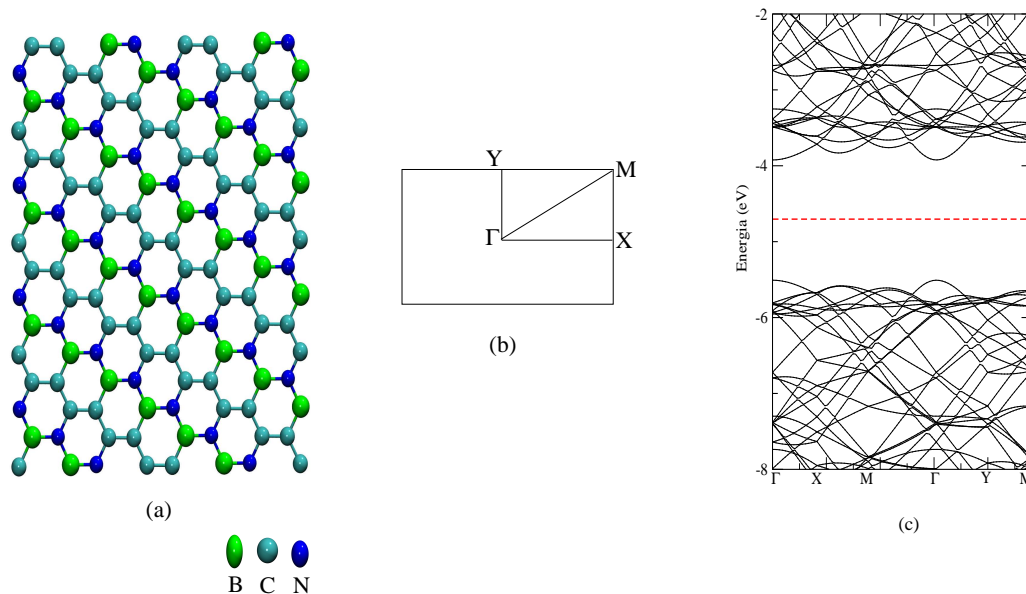


Figura 3.15: (a) Representação de uma monocamada de BC_2N usada como célula unitária. Em (b) é zona de Brillouin utilizada e em (c) a estrutura de bandas para essa configuração.

A partir da análise da figura 3.15 (b) podemos ver que a monocamada de BC_2N apresenta propriedade eletrônicas de semiconductor, diferente da folha de carbono (NETO, et al., 2009) que é metálica e a folha de BN (KIM, Y.; CHANG, K.; LOUIE, S., 2001) que possui um *gap* da ordem de 4,6 eV.

As distâncias de ligação para a estrutura de BC_2N bidimensional são, praticamente, as mesmas distâncias de ligação obtidas para os nanotubos desse mesmo material. Observamos as seguintes distâncias de ligação: N-B é 1,45 Å, C-B 1,53 Å, N-C 1,39 Å e C-C 1,44 Å.

3.5 Adsorção de flúor em uma monocamada de BC_2N

Nessa seção serão apresentados os resultados referentes à adsorção de flúor em uma monocamada de BC_2N . A célula unitária utilizada, juntamente com a estrutura de bandas estão mostradas na figura 3.15 [(a) e (b)], respectivamente.

Inicialmente, realizamos a adsorção de um átomo de flúor, por célula unitária, nos quatro possíveis sítios de adsorção dessa estrutura, sendo essas interações representadas por: adsorção de flúor sobre o átomo de boro (F_B), adsorção de flúor sobre o átomo de carbono do tipo II (F_{CII}), adsorção de flúor sobre o átomo de carbono do tipo I (F_{CI}) e adsorção de flúor sobre o átomo de nitrogênio (F_N).

3.5.1 Análise estrutural e energética

Para analisarmos a interação, o átomo de flúor é inicialmente adsorvido na estrutura não otimizada a uma distância de 1,1 Å do átomo adsorvente, como já foi realizado para os nanotubos. Após o relaxamento da estrutura as distâncias de ligação em geral aumentaram quando comparadas com o sistema pristina. Obtemos que a ligação N-B aumentou de 0,09 Å e a C-B de 0,08 Å. Já as distâncias de ligação C-C e N-C permanecem praticamente inalteradas, enquanto que a distância F-B segue a tendência observada para os nanotubos (5,0) e (3,3) ficando a uma distância de aproximadamente 1,4 Å após o relaxamento da estrutura. É possível visualizar também o afastamento do átomo de boro em relação ao plano de BC_2N , como ocorrido nos nanotubos anteriormente descritos.

Outra adsorção realizada na monocamada de BC_2N foi de flúor sobre o átomo de carbono do tipo II. Podemos ver um aumento ainda maior nas distâncias de ligação dos átomos próximos ao sítio de adsorção. Essas distâncias para a ligação C-C aumentaram em torno de 0,06 Å, para N-C aumentou de aproximadamente 0,04 Å. As outras ligações próximas ao sítio adsorvente, B-N e B-C permaneceram praticamente com os mesmos valores. A distância de ligação F-CII é a maior distância de ligação observada nesse sistema e apresenta um valor de 1,52 Å.

A explicação para as distâncias de ligação e o afastamento do átomo da superfície da monocamada podem ser explicadas pelos mesmos argumentos descritos para os nanotubos, na subseção 3.3.1.

Para investigarmos a estabilidade dessas adsorções de flúor em uma monocamada de BC_2N , ou seja, a configuração mais estável após a adsorção de flúor, calculamos a energia de adsorção, descrita na equação 3.2. Porém agora, $E_t[NT + nF]$ será substituído por $E_t[layer + nF]$ que é a energia total em eV da monocamada com a adsorção de flúor, $E_t[NT]$ substituiremos por $E_t[layer]$ que é energia total em eV da monocamada em sua forma pristina.

Para a estrutura de uma monocamada de BC_2N com um átomo de flúor adsorvido sobre o átomo de boro (F_B) o sistema apresenta uma energia de adsorção de $E_{ads} = -2,21eV$, processo exotérmico.

Outra configuração que simulamos foi a adsorção de flúor sobre o átomo de carbono do tipo II (F_{CII}). Para a configuração F_{CII} a energia de adsorção apresenta valor menos negativos do que o obtido para a adsorção F_B , ou seja, é uma reação menos favorável do que a primeira. Para a adsorção de flúor no sítio do átomo de carbono II a energia de adsorção é de $E_{ads} = -0,70eV$, o que caracteriza esse processo como sendo exotérmico. Os valores das energias de adsorção para uma monocamada de BC_2N podem ser observados na tabela 3.2.

Podemos observar que tanto para os nanotubos de BC_2N , quanto para a mono-

Tabela 3.2: Energias de adsorção em eV para uma monocamada de BC_2N .

Configuração	Energia de adsorção (eV)
F_B	-2,21
F_{CII}	-0,70
F_{CI}	instável
F_N	instável

camada de BC_2N as energias de adsorção seguem a mesma ordem, ou seja, $E_{ads}[F_B] < E_{ads}[F_{CII}] < E_{ads}[F_{CI}]$.

Porém similar ao caso de F_N (observados em nanotubos e monocamada), a adsorção de flúor sobre o átomo de carbono do tipo I não apresenta estabilidade, ocorrendo a migração do átomo de flúor para o átomo de boro. Os valores de E_{ads} para F_B e F_{CII} são maiores quando comparados com os nanotubos (5,0) e (3,3). Isso se deve ao fato de no nanotubo de BC_2N termos um efeito de curvatura, fazendo com que o átomo de C tenha uma hibridização intermediária entre a sp^2 e sp^3 , enquanto que na monocamada a hibridização é fundamentalmente sp^2 .

3.5.2 Propriedades eletrônicas

Para analisarmos as propriedades eletrônicas da adsorção de flúor em uma monocamada de BC_2N construímos a estrutura de bandas, densidades de estados (total e projetada) e densidades de cargas para os dois sítios estáveis de adsorção. Na figura 3.16 são mostradas as estruturas de bandas para os dois átomos adsorventes estáveis da adsorção de flúor.

Será feita uma investigação para a configuração mais estável, que é a configuração F_B . Para a adsorção F_B (figura 3.16(b)) observamos níveis de defeito na *gap* de energia e uma perturbação em níveis próximos ao fundo da banda de condução e no topo da banda de valência. O nível de defeito V_1 está localizado em torno de 0,2 eV acima do topo da banda de valência e é um nível referente ao *spin down*.

Analisando a figura 3.17 (a), que representa a densidade de estados para a adsorção de F_B na monocamada de BC_2N , podemos observar um pico acentuado em torno de 0,2 eV acima do topo da banda de valência, o que indica que esse nível V_1 deva ser fortemente localizado. Para analisarmos a origem desse nível de defeito, construímos a densidade de estados projetada sobre os átomos próximos ao sítio de adsorção. Essas contribuições podem ser visualizadas na figura 3.18 (a).

A partir da análise da PDOS, figura 3.18(a), podemos observar que a maior contribuição para o nível V_1 presente em F_B é referente ao átomo de carbono do tipo I e uma menor contribuição referente aos átomo de nitrogênio e também do átomo de flúor. É também possível observar nessa mesma figura que a perturbação no fundo da banda de condução se deve ao átomo de carbono do tipo II, apresentando uma maior contribuição para essa região comparado a sua contribuição ao sistema pristina.

Na estrutura de bandas para a monocamada de BC_2N adsorvida com um átomo

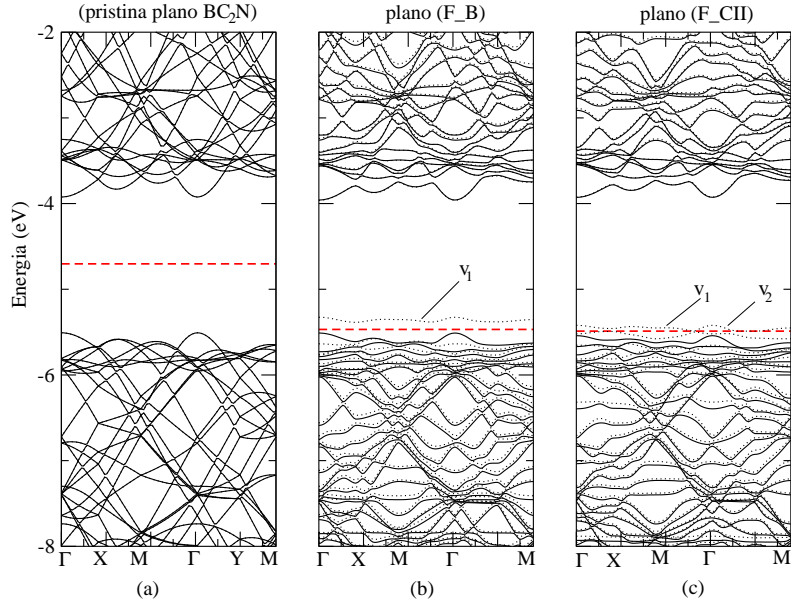


Figura 3.16: Estrutura de bandas para a monocamada de BC_2N . Na figura (a) está representada a estrutura de bandas para a forma pristina, já em (b) é mostrada a estrutura de bandas para a configuração F_B e em (c) é mostrada a estrutura de bandas para a configuração F_{CII} .

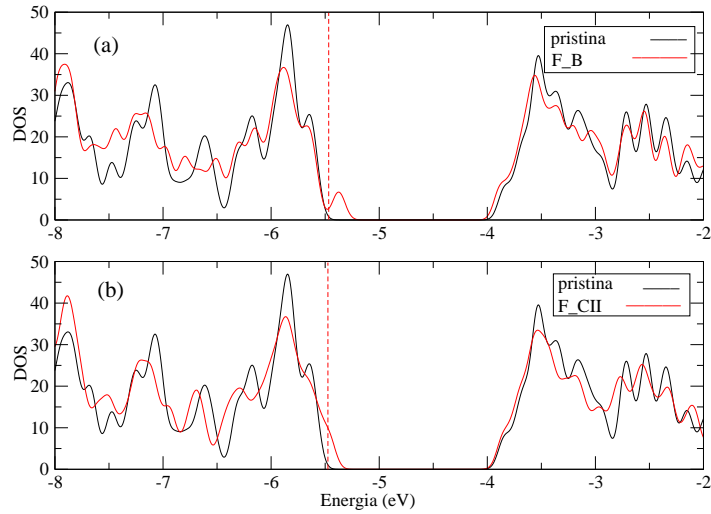


Figura 3.17: Densidades de estados para uma monocamada de BC_2N . A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi para o sistema F_B .

de flúor (figura 3.16) (b) é possível observar que a mesma apresenta quebra de degenerescência de *spin* após a adsorção de flúor na estrutura. Esse fenômeno dá origem a um momento magnético de $0,82 \mu_B$.

Na figura 3.19 (a) apresentamos a diferença entre as densidades de carga *up*(\uparrow) e *down*(\downarrow), ou seja, $(\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow})$ para a configuração de F_B para uma monocamada de BC_2N . Observamos que a parte positiva da densidade de carga está concentrada

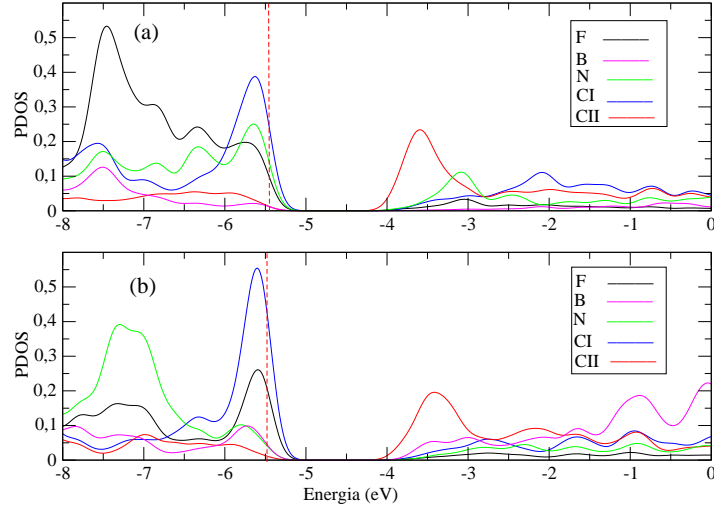


Figura 3.18: Densidades de estado projetada (PDOS) para a monocamada de BC_2N . A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi para o sistema investigado

principalmente sobre os átomos de carbono do tipo I vizinhos ao átomo adsorvente e sobre o átomo de flúor adsorvido. Já a parte negativa se concentra principalmente sobre os átomos de carbono do tipo II e em menor quantidade sobre os átomos de nitrogênio.

A outra configuração estudada para a adsorção de flúor em uma monocamada de BC_2N foi FC_{II} , onde um átomo de flúor é adsorvido sobre o átomo de carbono do tipo II, que foi a segunda configuração que apresentou maior estabilidade nos cálculos da energia de adsorção.

Para o FC_{II} podemos ver na figura 3.16 (c), a estrutura de bandas. Nesse caso temos dois níveis de defeito na *gap* de energia, referentes ao *spin down* e acontece uma pequena perturbação em níveis próximos ao fundo da banda de condução e no topo da banda de valência. Os dois níveis, chamados de V_1 e V_2 por estarem próximos a banda de valência, se encontram numa região em torno de 0,1 eV acima do topo da BV (banda de valência).

Agora, para analisarmos a origem desses níveis de defeito, construímos a densidade de estados projetada sobre os átomos envolvidos na adsorção, como mostrado na figura 3.18 (b). Podemos visualizar uma maior contribuição referente aos átomos de carbono do tipo I e uma menor contribuição referente ao átomo de flúor. Também podemos observar que a perturbação nos níveis próximos ao fundo da banda de condução são referentes ao átomo de carbono do tipo II.

É também possível observar pela estrutura de bandas, figura 3.16 (c), que a adsorção de flúor sobre o átomo de carbono do tipo II (FC_{II}) apresenta quebra de degenerescência de *spin*. Essa quebra de degenerescência dá origem a um momento magnético, que pode ser calculado de acordo com a equação 3.3 e o resultado é de $0,77 \mu_B$.

Podemos analisar na figura 3.19 (b) a diferença entre as densidades de carga $\rho \uparrow$ e $\rho \downarrow$, ou seja, $\rho \uparrow - \rho \downarrow$ para a configuração de FC_{II} . Podemos observar em 3.19 (b)

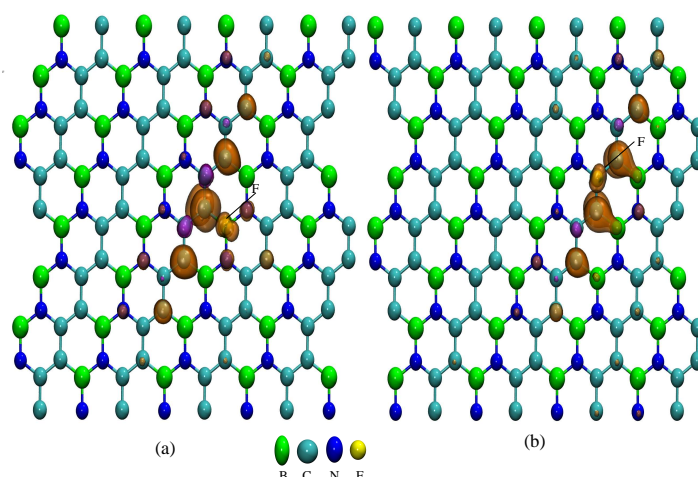


Figura 3.19: Diferença entre as densidades de carga ($\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$) para a monocamada de BC_2N . A figura (a) mostra essa densidade para a adsorção F_B e a figura (b) mostra essa densidade para a adsorção F_{CII} . A isosuperfície utilizada foi de $0.0015 e/\text{\AA}^3$, e está na cor laranja para as positivas e em violeta para as negativas.

que a parte positiva está concentrada principalmente sobre a ligação entre os átomos de carbono do tipo I e boro e com uma menor concentração sobre o átomo de flúor. Já a parte negativa está concentrada sobre os átomos de nitrogênio e também nos átomos de carbono do tipo II.

3.6 Adsorção de dois átomos de flúor por célula unitária

Após fazermos uma análise da estabilidade e das propriedades eletrônicas da adsorção de flúor em nanotubos de BC_2N *zigzag* e *armchair* e também de uma monocamada de BC_2N , realizaremos agora o estudo da adsorção de dois átomos de flúor por célula unitária em nanotubos (5,0). A opção inicial pelos nanotubos está relacionada ao fato de já ter sido experimentalmente realizada a fluoração em nanotubos de BN (TANG, et al., 2005) e carbono (MICKELSON, et al., 1998).

Nesse capítulo serão discutidos alguns tipos de adsorções no qual, inicialmente adsorvemos um átomo de flúor sobre o átomo de boro e variamos a posição do outro átomo de flúor dentro de um mesmo anel. As configurações que investigamos foram: flúor adsorvido sobre o átomo de boro e outro átomo de flúor adsorvido sobre um átomo de carbono do tipo I; sobre um átomo de boro e sobre um átomo de carbono do tipo II.

Em um outro momento realizamos a adsorção de um átomo de flúor em dois diferentes átomos de boro em um mesmo anel. Outra configuração foi de dois átomos de flúor adsorvidos em dois átomos de boro em anéis vizinhos e por fim, dois átomos de flúor adsorvidos em dois átomos de boro bastante distantes um do outro.

3.6.1 Análise estrutural e energética

De acordo com os resultados obtidos para a adsorção de flúor em nanotubos (5,0) a configuração F_B apresentou ser mais estável frente às demais configurações estudadas. Assim, utilizando a estrutura já relaxada para essa adsorção, realizamos a adsorção de flúor sobre os átomos de carbono (tipo I e tipo II) próximos ao F_B e também um pouco mais distantes (primeiro e segundo vizinhos). Após obter a estrutura relaxada, as distâncias de ligação entre os átomos próximos aos átomos adsorventes, em geral, aumentam.

Para a ligação $f_1 - B^3$ a distância de ligação se mantém a mesma em relação às distâncias obtidas com cálculos discutidos anteriormente para a adsorção de um único flúor por célula unitária. De forma similar, a distância entre o boro adsorvente e os nitrogênios primeiros vizinhos se mantém praticamente a mesma em relação à distância observada para a adsorção F_B .

Para a adsorção $f_2 - CI$ podemos observar que as distâncias de ligação C-C aumentam em torno de 0,01 Å em relação à configuração F_{CI} descrita anteriormente para o nanotubo *zigzag*. Podemos observar também que a distância $f_2 - CI$ que era de 1,52 Å para uma única adsorção de flúor sobre o átomo de carbono do tipo I, agora diminui para um valor de 1,45 Å.

Devido à repulsão que ocorre entre os átomos de flúor, a distância de ligação C-B aumenta em relação às adsorções simples de F_B e F_{CI} . Como acontecia para as adsorções simples, os átomos (boro e carbono) deslocam-se radialmente para fora em relação à superfície do nanotubo, deslocando o átomo adsorvente junto, sendo esse deslocamento maior para o átomo de boro comparado com o átomo de carbono do tipo I. Já os átomos de flúor adsorvidos afastam-se em sentidos opostos devido à repulsão eletrônica existente entre esses átomos.

Para a outra configuração estudada, um átomo de flúor foi adsorvido sobre o átomo de boro e outro átomo de flúor adsorvido sobre o átomo de carbono do tipo II (segundo vizinho). Para isso, realizamos o mesmo procedimento de utilizar a estrutura relaxada da configuração F_B para o nanotubo (5,0) e após realizamos a adsorção de flúor sobre o átomo de carbono. Após a otimização da estrutura, as distâncias de ligação dos átomos próximos ao sítio de adsorção permanecem praticamente as mesmas para os átomos próximos à ligação $f_1 - B$. Já para os átomos próximos à adsorção $f_2 - CII$, as distâncias de ligação também não são modificadas em relação a F_{CII} para esse mesmo nanotubo. Devido aos átomos f_1 e f_2 estarem adsorvidos em posições mais distantes, quando comparadas com os átomos de flúor para a configuração anteriormente descrita (flúor adsorvido sobre boro e carbono do tipo I), as distâncias de ligação não possuem aumentos significativos.

Outra configuração que estudamos foi a adsorção de dois átomos de flúor sobre dois átomos de boro em um mesmo anel. Para essa configuração podemos observar que as distâncias de ligação dos átomos próximos ao sítio adsorvente não possuem alterações significativas em relação à adsorção de um único átomo de flúor no sítio do átomo de boro, porém ocorre um afastamento dos átomos em sentidos opostos,

³Para essas duas configurações, o flúor adsorvido no sítio do átomo de boro será chamado de f_1 e, conseqüentemente, o átomo de flúor adsorvido no átomo de carbono, tipo I ou II, será o f_2 .

isto ocorre devido à repulsão eletrônica entre eles.

Mostramos resultados da análise estrutural das configurações $F_{CI}-F_B$, $F_{CII}-F_B$ e $F_B - F_{B1}$, outra configuração a ser estudada seria a adsorção de flúor sobre um átomo de boro e a adsorção de outro átomo de flúor sobre um átomo de nitrogênio. Porém, como discutido anteriormente, a ligação F-N é instável. Ao adsorvermos o átomo de flúor sobre o átomo de nitrogênio, o flúor migra para o átomo de boro de um anel vizinho ao anel que contem o primeiro átomo de flúor (configuração $F_B - F_{B2}$).

O que esperávamos inicialmente era que o átomo de flúor adsorvido sobre o átomo de nitrogênio, migrasse para o átomo de boro primeiro vizinho a esse nitrogênio, porém a repulsão coulombiana existente entre os átomos de flúor em um mesmo anel, faz com que esse átomo "prefira" adsorver sobre o átomo de boro em um outro anel.

Como os átomos de flúor adsorvidos nos nanotubos ficam mais estáveis quando estão adsorvidos sobre os átomos de boro, consideramos uma outra configuração para realizar a adsorção de dois átomos de flúor. Nesse caso, adsorvemos um segundo átomo de flúor sobre um átomo de boro distante do primeiro átomo de flúor adsorvido (configuração $F_B - F_{B3}$).

Para as duas últimas configurações descritas, as distâncias de ligação entre os átomos próximos aos átomos adsorventes não apresentam muitas alterações em relação à adsorção simples de flúor sobre um átomo de boro. Com isso, podemos concluir em relação à parte estrutural da adsorção de dois átomos flúor em nanotubos de BC_2N (5,0), que as distâncias de ligação terão alterações somente quando a repulsão eletrônica for intensa o suficiente para que isso ocorra, ou seja, quando os átomos de flúor adsorvidos estiverem suficientemente próximos.

Para investigarmos a estabilidade da adsorção de dois átomos de flúor em nanotubos de BC_2N zigzag, calculamos a energia de adsorção utilizando a equação 3.4:

$$E_{ads} = E_t[NT + nF] - E_t[NT] - n\mu_F. \quad (3.4)$$

Para a configuração $F_{CI} - F_B$ a energia de adsorção por átomo adsorvido para o nanotubo zigzag é de -2,45 eV. Já para a configuração $F_{CII} - F_B$ a energia de adsorção por átomo é de -1,92 eV e para a configuração $F_B - F_B$ a energia de adsorção por átomo é de -2,53 eV. Essas três configurações realizadas com a adsorção de dois átomos de flúor em um mesmo anel mostram que essas reações são bastante estáveis.

Investigamos ainda a adsorção de flúor em dois anéis vizinhos no nanotubo (5,0) ($F_B - F_{B2}$). A energia de adsorção obtida para esse caso foi de -2,70 eV, o que também caracteriza essa como sendo uma reação bastante estável. Nesse caso, a energia de adsorção é menor do que no caso em que dois átomos de flúor são adsorvidos em um mesmo anel. E por fim, a última configuração estudada foi a configuração de dois átomos de flúor adsorvidos sobre dois átomos de boro distantes ($F_B - F_{B3}$). A energia de adsorção obtida nesse caso foi de -2,61 eV, o que mostra que essa é uma reação exotérmica, similar aos outros casos. A tabela 3.3 mostra os valores das energias de adsorção obtidas para as adsorções de dois átomos de flúor em nanotubo de BC_2N zigzag.

Tabela 3.3: Energias de adsorção em eV para a adsorção de dois átomos de flúor em nanotubos de BC_2N zigzag.

Configuração	Distâncias entre os átomos de F (Å)	En. de Ads. por átomo (eV)
$F_{CI} - F_B$	2,60	-2,45
$F_{CII} - F_B$	3,84	-1,92
$F_B - F_{B1}$	3,00	-2,53
$F_B - F_{B2}$	4,28	-2,70
$F_B - F_{B3}$	12,00	-2,61

3.6.2 Propriedades eletrônicas

Para investigarmos as propriedades eletrônicas da adsorção de dois átomos de flúor por célula unitária em nanotubos de BC_2N zigzag, construímos as estruturas de bandas para cada configuração, juntamente com as densidades de estados total e projetas e as respectivas isosuperfícies para as densidades de cargas (*up* e *down*) para cada configuração.

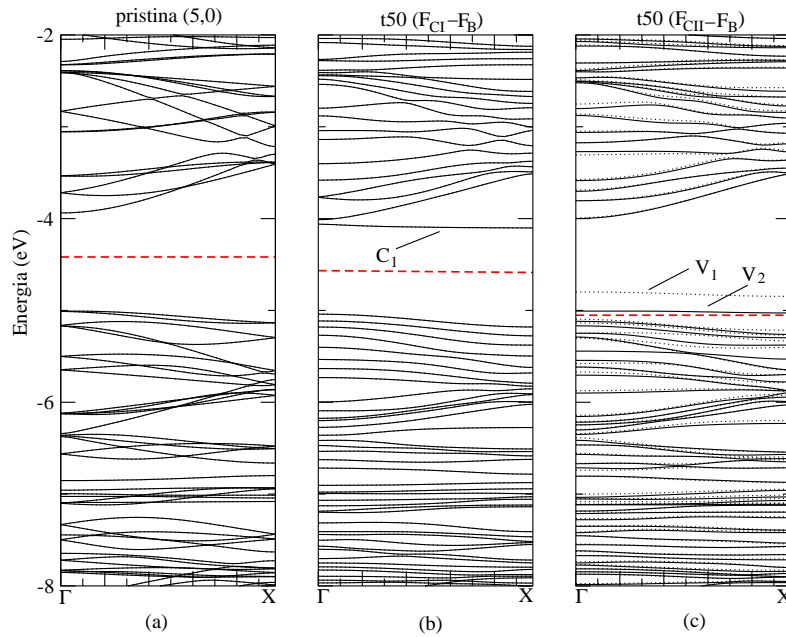


Figura 3.20: Estrutura de bandas para a adsorção de dois átomos de flúor em nanotubos de BC_2N zigzag. Na figura (a) temos a representação da estrutura de bandas do sistema pristina, em (b) temos a representação $F_{CI} - F_B$, já na figura (c) temos a representação $F_{CII} - F_B$. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

Em um primeiro momento realizamos a análise da configuração de flúor adsorvido sobre o átomo de boro e sobre o átomo de carbono do tipo I. A figura 3.20 mostra as estruturas de bandas para as adsorções (b) $F_{CI} - F_B$ e (c) $F_{CII} - F_B$.

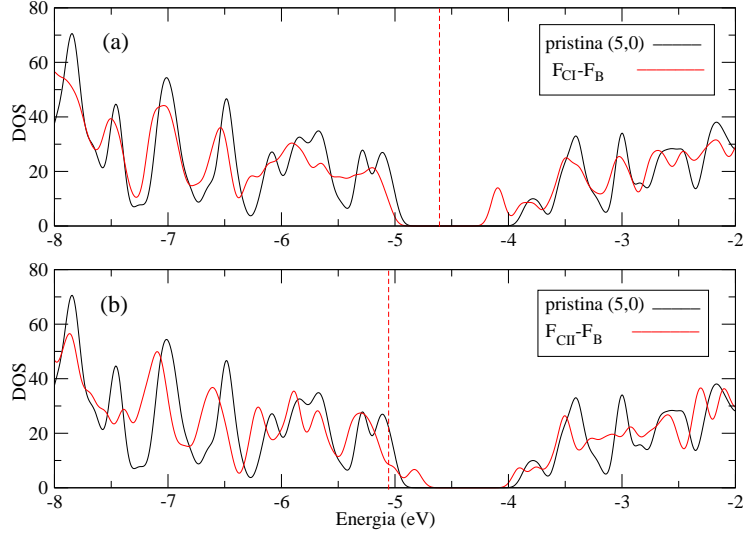


Figura 3.21: Densidades de estado para um nanotubo de BC_2N zigzag com adsorção de dois átomos de flúor. Na figura (a) temos a densidade de estados para a configuração $F_{CI} - F_B$ e na figura (b) temos a densidade de estados total para a configuração $F_{CII} - F_B$. A linha tracejada representa o nível de Fermi.

Podemos ver em 3.20 (b) que na estrutura de bandas de $F_{CI} - F_B$ ocorre uma perturbação em uma região próxima ao topo da banda de valência. Também é possível observar um nível de defeito próximo ao fundo da banda de condução, o qual denominaremos de C_1 .

Analisando a figura 3.21 (a) para a DOS da configuração $F_{CI} - F_B$ podemos observar um pico bastante acentuado em torno de 0,2 eV abaixo do fundo da banda de condução, indicando que o nível C_1 deva ser um nível localizado. Para analisarmos a origem desse nível de defeito na estrutura de bandas e da DOS, construímos as isosuperfícies para a densidade de cargas na região de energia onde temos o nível C_1 , como mostrado na figura 3.22. Analisando a figura 3.22 (a) podemos observar que a densidade de carga para o nível C_1 localiza-se principalmente na região de adsorção do átomo de carbono do tipo II. A perturbação no topo da banda de valência é devido ao F_B conforme foi discutido na adsorção de apenas um átomo de flúor sobre o boro.

Agora, na figura 3.20 (c) podemos observar que a estrutura de bandas para a adsorção $F_{CII} - F_B$ apresenta um nível de defeito no *gap* de energia com desdobramento de *spin*. Denominamos esses níveis de V_1 e V_2 . Como pode ser observado na figura 3.21 (b), existe um pico bem acentuado em uma região em torno de 0,2 eV acima do topo da banda de valência, o que indica que V_1 e V_2 devam ser níveis localizados. Para estudarmos a origem desses níveis, construímos as isosuperfícies para as densidades de cargas, conforme representado na figura 3.22[(b) e (c)].

Como podemos observar, a densidade para o nível V_1 localiza-se na região onde os átomos de flúor são adsorvidos, principalmente sobre os átomos de carbono localizados entre os átomos de flúor. Também é possível observar uma menor contribuição referente aos átomos de flúor. Já o nível V_2 apresenta uma densidade de carga mais

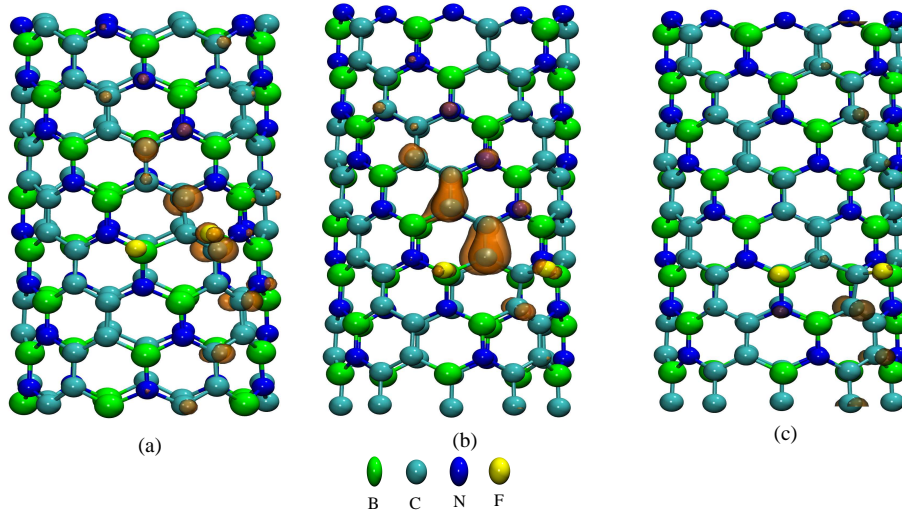


Figura 3.22: Isosuperfícies para a densidade de cargas em nanotubos de BC_2N com adsorção de dois átomos de flúor. A figura (a) mostra essa densidade para o nível C_1 na configuração $F_{CI} - F_B$. Já a figura (b) mostra a densidade de carga para o nível V_1 na adsorção $F_{CII} - F_B$, enquanto que na figura (c) temos a representação para o nível V_2 na adsorção $F_{CII} - F_B$. A isosuperfície utilizada foi de $0,0015 e/\text{Å}^3$, e está representada na cor laranja.

delocalizada, com uma contribuição dos átomos de carbono do tipo I e dos átomos de nitrogênio.

Na estrutura de bandas mostrada na figura 3.20 (c) é possível observar que existe uma quebra de degenerescência de *spin*, a qual dá origem a um momento magnético de $0,38 \mu_B$. É interessante observar que temos um número par de elétrons e com isso, o esperado era que $m_S = 0$, contudo a pequena temperatura eletrônica usada (50 meV) e, juntamente com o fato que E_F se encontrar muito próximo à banda de valência, faz com que tenhamos $m_S \neq 0$

Além de realizarmos a adsorção de dois átomos de flúor por célula unitária, fixando um átomo de flúor adsorvido sobre um átomo de boro e variando o outro átomo adsorvente entre carbonos do tipo I e do tipo II, realizamos a adsorção em outros três átomos diferentes de boro. Os átomos adsorventes investigados foram o átomo de boro no mesmo anel ($F_B - F_{B1}$), o átomo de boro localizado em um anel vizinho a esse primeiro ($F_B - F_{B2}$) e um átomo de boro distante do primeiro átomo de boro adsorvente ($F_B - F_{B3}$). Para investigarmos as propriedades eletrônicas dessas configurações construímos a estrutura de bandas para essas três reações, como mostrado em 3.23.

Para essas três configurações ($F_B - F_{B1}$, $F_B - F_{B2}$ e $F_B - F_{B3}$) podemos observar que o nível de Fermi está sempre próximo ao topo da banda de valência, caracterizando o sistema como um semiconductor do tipo-*p* (condução por buracos).

É interessante observar que a posição do nível de defeito em relação ao topo da banda de valência depende da distância entre os átomos de flúor adsorvidos, ou seja, quanto mais próximo estiverem esses flúor, mais esse nível de defeito irá se afastar

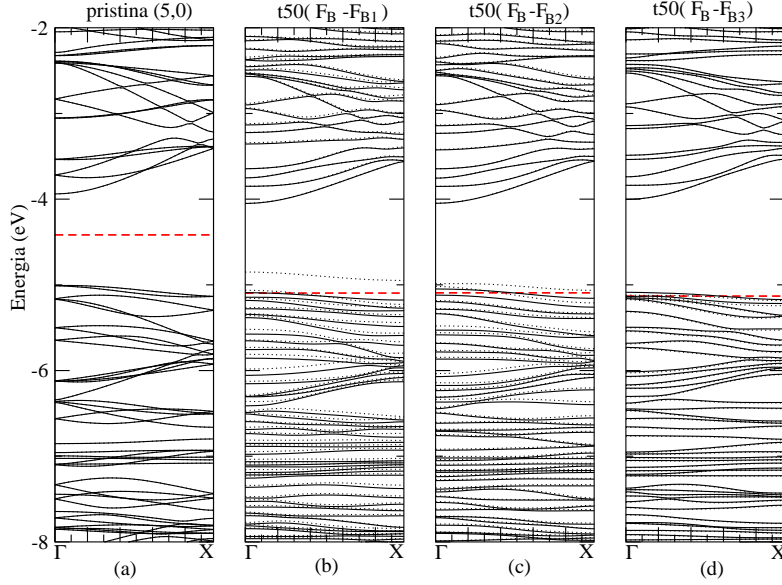


Figura 3.23: Estrutura de bandas para a adsorção de dois átomos de flúor em nanotubos de BC_2N zigzag. Na figura (a) temos a representação da estrutura de bandas par ao sistema pristina, em (b) temos a representação $F_B - F_{B1}$, já na figura (c) temos a representação $F_B - F_{B2}$ e na figura (d) a representação de $F_B - F_{B3}$. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

do topo da banda de valência, conforme visto na figura 3.23.

No caso em que os átomos de flúor estão distantes, estes níveis de defeito estão praticamente ressonantes com a BV, recuperando as características obtidas quando estudamos a adsorção de um único átomo de F por célula unitária. Esse resultado era esperado, pois nesse caso a interação entre defeitos é praticamente inexistente.

3.7 Variação da concentração de flúor em uma monocamada de BC_2N

Nessa seção serão apresentados os resultados referentes a variação da concentração de flúor por célula unitária em uma monocamada de BC_2N . Quando fala-se em concentração, significa que variamos o número de átomos de flúor adsorvidos em átomos de boro, por célula unitária. A adsorção é realizada sobre o átomo de boro, pois a ligação mais estável ocorre sobre esse átomo. Também serão investigadas as possíveis propriedades magnéticas que poderão ser introduzidas nessas estruturas a partir dessas diferentes densidade de flúor.

Para os nossos cálculos utilizamos a mesma metodologia apresentada anteriormente nessa dissertação, ou seja, utilizamos cálculos de primeiros princípios dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT) levando em consideração os efeitos de polarização de spin.

Para estudarmos a variação da concentração de flúor por célula unitária em uma

monocamada de BC_2N , realizamos nossos cálculos a partir de uma célula unitária de 32 átomos, sendo desse total 16 átomos de carbono, 8 átomos de boro e 8 átomos de nitrogênio, como mostrado na figura 3.24 (a).

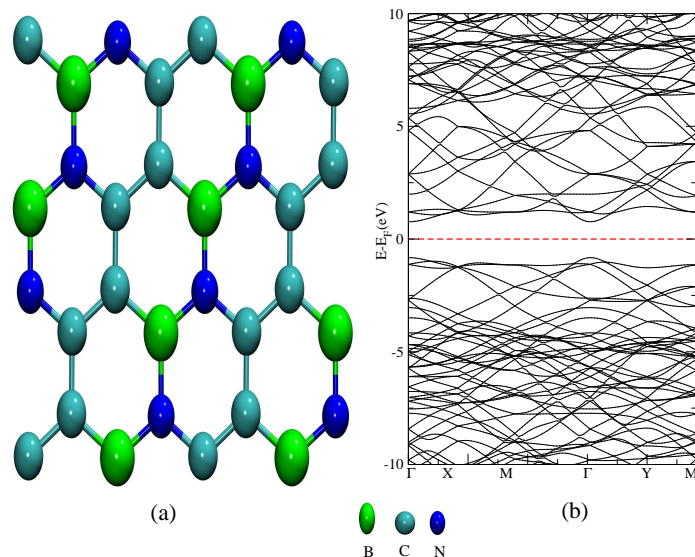


Figura 3.24: Na figura (a) temos a representação de uma monocamada de BC_2N com 32 átomos usada como célula unitária e em (b) é mostrada a estrutura de bandas correspondente a essa estrutura.

Foi usado condições periódicas de contorno com uma supercélula de $10,05 \text{ \AA}$ na direção x e de $8,69 \text{ \AA}$ na direção y . A separação de $7,2 \text{ \AA}$ na direção z é usada a fim de evitar a interação entre as monocamadas nessa direção. As distâncias de ligação para essa estrutura de BC_2N são as mesmas distâncias de ligação apresentadas anteriormente para a monocamada com uma célula unitária de 128 átomos.

Com relação às propriedades eletrônicas, podemos observar na figura 3.24 (b) que a monocamada de BC_2N com 32 átomos por célula unitária possui características semicondutoras com um *gap* de energia direto no ponto Γ da ordem de 1,6 eV, igual ao que foi estudado com a célula de 128 átomos.

Devido ao fato da adsorção de flúor sobre o átomo de boro ser a mais estável das configurações investigadas, partimos agora para o estudo da adsorção de mais de um átomo de flúor por célula unitária. As configurações consideradas nesse caso foram a adsorção de flúor sobre um átomo de boro (12,5 %); adsorção de dois átomos de flúor sobre dois átomos de boro (25 %); adsorção de quatro átomos de flúor sobre quatro átomos de boro (50 %); adsorção de seis átomos de flúor sobre seis átomos de boro (75 %) e, por fim, oito átomos de flúor adsorvidos sobre oito átomos de boro (100 %).

Em relação às propriedades estruturais dessa monocamada quando variamos a concentração de flúor adsorvido podemos observar que o comportamento segue o mesmo ao que já foi observado para a adsorção de um único átomo de flúor, discutido anteriormente, ou seja, as distâncias de ligação, em geral, aumentam, e há um deslocamento do átomo de boro da superfície da monocamada. A distância de

ligação entre o átomo de flúor e o átomo de boro é de $1,44 \text{ \AA}$.

Para estudarmos a estabilidade dessas reações, calculamos a energia de adsorção de acordo com a equação 3.4. Os valores para as energias de adsorção podem ser encontrados na tabela 3.4.

Tabela 3.4: Energias de adsorção por átomo em eV para a variação da densidade de flúor em uma monocamada de BC_2N .

Configuração	En.Ads.(eV)	En.Ads. (com interação) (eV)
<i>F1</i>	-2,23	-2,23
<i>F2</i>	-2,09	-1,89
<i>F2a</i>	-2,19	-2,15
<i>F4</i>	-2,25	-1,73
<i>F6</i>	-1,91	-1,56
<i>F8</i>	-1,77	-1,28

A configuração com um átomo de flúor adsorvido por célula unitária (F1) possui uma energia de adsorção por átomo de $E_{ads} = -2,23 \text{ eV}$. Já quando dois átomos de flúor são adsorvidos por célula unitária, investigamos duas diferentes configurações. Para a configuração F2, na qual os átomos de flúor adsorvidos estão mais próximos um do outro, a energia de adsorção encontrada foi de $E_{ads} = -2,09 \text{ eV}$ e para a configuração F2a, na qual os dois átomos de flúor estão mais afastados um do outro, a energia de adsorção encontrada foi de $E_{ads} = -2,19 \text{ eV}$. Podemos ver que essas configurações possuem uma energia de adsorção bastante negativa, caracterizando essas reações como sendo bastante estáveis.

A configuração que obtivemos em nosso estudo como sendo a mais estável (mais negativo valor de E_{ads}), foi a adsorção de quatro átomos de flúor sobre átomos de boro por célula unitária. Para essa configuração o valor para a energia de adsorção por átomo é de $E_{ads} = -2,25 \text{ eV}$ mostrando que essa é uma reação bastante estável.

Quando seis átomos de flúor são adsorvidos por célula unitária, a energia de adsorção por átomo de flúor adsorvido é de $E_{ads} = -1,91 \text{ eV}$ e para oito átomos de flúor adsorvidos por célula unitária a energia de adsorção por átomo de flúor é de $E_{ads} = -1,77 \text{ eV}$.

Para estudarmos os efeitos da interação entre os átomos de flúor, calculamos a energia de adsorção para as configurações acima descritas, levando em consideração um termo onde as interações entre os átomos de flúor adsorvidos estão presentes.

A equação utilizada nesse caso, foi a equação 3.5, mostrada a seguir:

$$E_{ads} = E_t[layer + nF] - E_t[layer] - n\mu_F - E_{int}. \quad (3.5)$$

onde os três primeiros termos do lado direito da equação 3.5 já foram discutidos anteriormente, porém, o quarto termo é a energia que representa a interação entre os átomos de flúor adsorvidos. Esta energia é calculada retirando os átomos da base (camada de BC_2N) e mantendo os F em suas posições.

De acordo com a tabela 3.4 podemos observar que os efeitos de interação entre os átomos de flúor faz com que o sistema se torne menos ligado, ou seja, apresenta um menor valor de energia de adsorção, mostrando com isso que existe uma interação entre os átomos de flúor.

Para analisarmos as propriedades eletrônicas da variação da concentração de flúor em uma monocamada de BC_2N com 32 átomos de célula unitária, construímos as estruturas de banda, as densidades de estados total e a diferença da densidade de carga, sendo que nessa última podemos analisar a contribuição dos átomos da rede para o momento magnético.

Mostramos os resultados para a configuração F1, onde foi adsorvido um átomo de flúor sobre um átomo de boro por célula unitária, ou seja, 12,5 % dos átomos de boro adsorvidos com flúor. Na figura 3.25 estão representadas as estruturas de bandas para o sistema pristina e para a configuração F1.

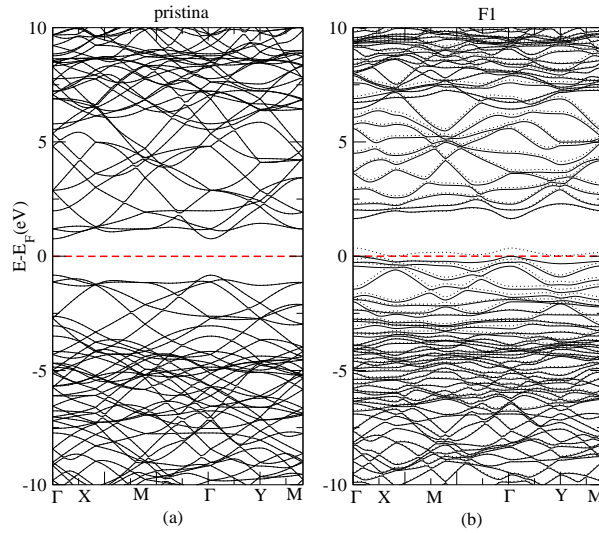


Figura 3.25: Estrutura de bandas para a monocamada de BC_2N com 32 átomos. Na figura (a) temos a representação para o sistema pristina e na figura (b) temos a representação para a configuração F1. A linha tracejada indica o nível de Fermi.

A partir da análise da figura 3.25 podemos observar que quando o átomo de flúor é adsorvido sobre o átomo de boro o nível de Fermi é deslocado em direção a banda de valência, com isso a estrutura apresenta características de semicondutor do tipo- p . Analisando a figura 3.26 da densidade de estados total para a configuração F1, podemos observar que existe uma densidade de estados no nível de Fermi tanto para os *spins up* quanto para os *spins down*.

Podemos ainda observar na estrutura de bandas da figura 3.25 (b) um nível de defeito referente ao *spin down* (vazio), logo acima do nível do Fermi. Também é possível observar uma pequena perturbação próximo ao fundo da banda de condução.

É apresentado na figura 3.27 (a) a densidade de carga para essa configuração. É possível observar que a parte positiva (representada na cor marrom) está concentrada principalmente sobre os átomos de carbono do tipo I, mostrando que o momento magnético de *spin* está localizado principalmente sobre esses átomos.

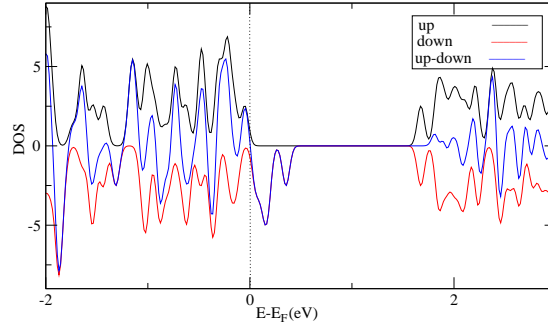


Figura 3.26: Densidade de estados total para a configuração F1. A linha preta representa o *spin up* e a linha vermelha o *spin down* e a diferença *up-down* é representada pela linha azul. A linha pontilhada representa o nível de Fermi.

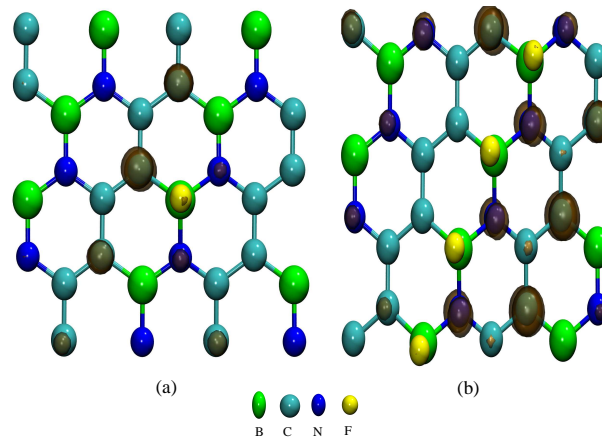


Figura 3.27: Densidade de carga para uma monocamada de BC_2N . Na figura (a) temos a representação da configuração F1 e em (b) a representação da configuração F4. A isosuperfície utilizada foi de $0,008 e/\text{\AA}^3$. Na cor marrom está representada a parte positiva e em laranja a parte negativa da densidade de carga.

Para as demais configurações estudadas, temos representado na figura 3.28 a estrutura de bandas para as configurações que vão desde 12,5% de átomos de boro fluorados até 100% dos átomos de boro fluorados. Podemos observar que o sistema torna-se metálico, ou seja, existe uma densidade de estados no nível de Fermi. Esta metalicidade vai aumentando conforme o número de átomos de flúor adsorvidos também vai aumentando.

Observamos também que existe uma quebra da degenerescência de *spin* e isto da origem a uma momento magnético de *spin* (m_S). A tabela 3.5 apresenta os valores de m_S para todas as configurações estudadas. Isso indica que a fluoração é uma importante ferramenta para mudar as propriedades eletrônicas desse tipo de nanoestrutura e também pode levar estas estruturas a apresentarem uma magnetização.

A monocamada de BC_2N passa a se comportar como um semiconductor do tipo-*p* para baixas concentrações de flúor e vai adquirindo propriedades metálicas conforme

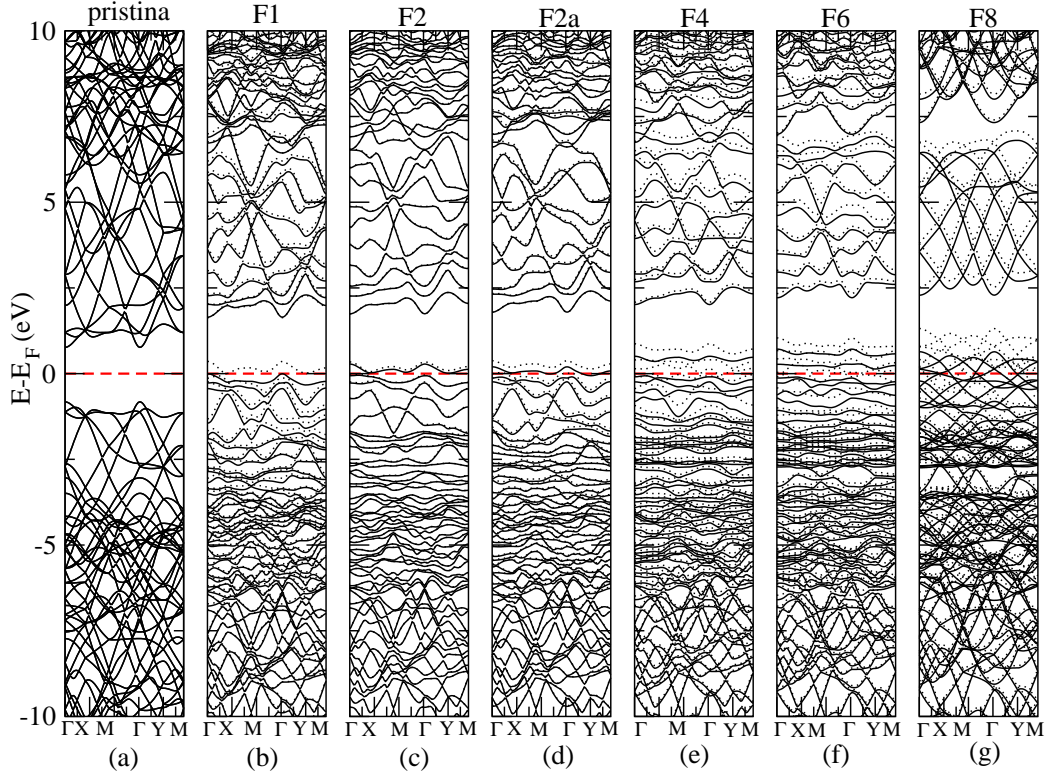


Figura 3.28: Estrutura de bandas para uma monocamada de BC_2N com célula unitária de 32 átomos. Na figura (a) temos a representação do sistema pristina, já em (b) está representada a configuração F1, em (c) a configuração F2, em (d) a configuração F2a, em (e) a configuração F4, em (f) a configuração F6 e em (g) a configuração F8. A linha tracejada representa o nível de Fermi.

Tabela 3.5: Momento magnético para uma monocamada de BC_2N fluorada.

Configuração	Momento magnético (μ_B)
$F1$	0,9
$F2$	0,14
$F2a$	0,50
$F4$	1,85
$F6$	1,98
$F8$	3,23

concentração de flúor vai aumentando. Além disso, podemos observar que este sistema poderá apresentar magnetismo, pois observamos um momento magnético de *spin* quando o átomo de flúor é adsorvido.

Quando ocorre a adsorção de quatro átomos de flúor por célula unitária (50%), temos a configuração mais estável. Neste caso observamos que a configuração de maior estabilidade ocorre com os átomos de flúor formando uma linha, conforme indica a figura 3.27 (b). Esta linha de átomos de boro fluorados apresenta

um momento magnético de $m_S = 1,85\mu_B$ que estão localizados principalmente nos carbonos vizinhos aos átomos de boro fluorados. Isso indica que possivelmente poderemos fazer com que uma região (linha) magnética possa ser criada na superfície da folha de BC_2N , ou seja, um fio magnético que tenha um comportamento de estrutura unidimensional. Os fios magnéticos produzidos em laboratório possuem diâmetros da ordem dos nanotubos e comprimentos da ordem de centímetros. Portanto, comportam-se como uma estrutura praticamente unidimensional, porém apresenta uma certa espessura. No caso de uma linha de átomos de boro fluorados teremos uma estrutura unidimensional melhor definida que um nanofio magnético.

Capítulo 4

CONCLUSÕES

Nesse trabalho realizamos cálculos de primeiros princípios dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade. As estruturas utilizadas para esse estudo foram dois nanotubos de BC_2N dos tipos *zigzag* e *armchair*, uma monocamada de BC_2N com uma célula unitária de 128 átomos e uma monocamada de BC_2N com célula unitária de 32 átomos. Essas nanoestruturas de BC_2N apresentam características semicondutoras com um *gap* de energia da ordem de 1,0 eV. As possíveis aplicações tecnológicas para essas nanoestruturas são investigadas a partir da adsorção de flúor atômico.

Em uma primeira etapa, realizamos a adsorção de um átomo de flúor por célula unitária para uma nanoestrutura de BC_2N . As estruturas estudadas nessa etapa foram os dois nanotubos e a monocamada de BC_2N com uma célula unitária de 128 átomos. Estudamos inicialmente quatro possíveis sítios de adsorção: átomo de flúor adsorvido sobre o átomo de boro (F_B); átomo de flúor adsorvido sobre o átomo de carbono do tipo I (F_{CI}); átomo de flúor adsorvido sobre o átomo de carbono do tipo II (F_{CII}) e átomo de flúor adsorvido sobre um átomo de nitrogênio (F_N), sendo que para essa última configuração a reação se mostrou instável. A instabilidade está relacionada ao fato do átomo de nitrogênio possuir um par eletrônico não compartilhado na nanoestrutura de BC_2N repelindo o átomo de flúor adsorvido. Para essas quatro configurações, exceto F_N que o átomo de flúor migra para o átomo de boro, a presença do átomo de flúor faz com que ocorra uma modificação estrutural na região em torno do átomo adsorvente. Observamos que as distâncias de ligação entre os primeiros vizinhos do átomo adsorvente, e também um deslocamento radial desse átomo da superfície da nanoestrutura, sendo que esse deslocamento radial é maior quando o átomo de flúor é adsorvido sobre o átomo de boro e menor quando o átomo de flúor é adsorvido sobre o átomo de carbono do tipo II, dependendo dos átomos ligados aos átomos adsorventes.

Após realizarmos a análise da parte estrutural, estudamos as propriedades energéticas dessas nanoestruturas. Para investigarmos quais dessas reações são as mais favoráveis, fizemos o cálculo da energia de adsorção. Os resultados para as energias de adsorção mostram que a configuração mais estável dentre as investigadas, tanto para nanotubos quanto para a monocamada de 128 átomos, é a configuração F_B , pois o átomo de flúor possui uma alta eletronegatividade, enquanto que o átomo de

boro, dentre os átomos da rede de BC_2N , possui a maior eletropositividade, isso faz com que a ligação F-B seja a mais estável, quando comparadas com as ligações F-C e F-N. O segundo sítio mais estável é quando temos a configuração F_{CII} e por fim F_{CI} . Já para a monocamada a tendência de valores de estabilidade segue os nanotubos, porém, a ligação F-CI é instável.

Em relação às propriedades eletrônicas quando um átomo de flúor é adsorvido por célula unitária, podemos observar que para a configuração F_B a estrutura de bandas é ligeiramente modificada em relação ao sistema pristina, sendo que a contribuição do átomo de flúor se encontra em uma região de torno de 2,3 eV abaixo do topo da banda de valência. Nesse caso, o nível de Fermi é deslocado em direção ao topo da banda de valência caracterizando o sistema como um semicondutor do tipo- p . Já quando o átomo de flúor é adsorvido sobre um átomo de carbono do tipo II, a estrutura de bandas tem pequenas modificações em relação ao sistema pristina, com uma perturbação no topo da banda de valência, sendo o nível de Fermi deslocado em direção ao VBM, fazendo com que a estrutura apresente características aceitadoras. Na configuração F_{CI} (somente para os nanotubos) podemos observar que o nível de Fermi é deslocado em direção ao fundo da banda de condução, onde podemos ver dois níveis de defeito no gap . Sendo esses níveis referentes, principalmente, ao átomo de flúor adsorvido.

A adsorção de flúor faz com que tenhamos a presença de um momento magnético e a construção das isosuperfícies das densidades de carga revela que o átomo de flúor possui uma importante contribuição para o momento magnético dessas estruturas.

Nanotubos de carbono (*zigzag*) e de BN (*zigzag*) fluorados já foram sintetizados, com isso optamos por realizar a adsorção de dois átomos de flúor por célula unitária somente para os nanotubos de BC_2N (5,0). Em relação às características estruturais desses nanotubos, é possível observar que ocorre uma mudança local na região onde os átomos de flúor são adsorvidos, sendo que as distâncias de ligação entre o átomo adsorvente e seus primeiros aumentam, ocorrendo um deslocamento radial do átomo adsorvente da superfície do nanotubo. Como a ligação mais estável era a F_B , consideramos sempre uma das adsorções como sendo sobre o átomo de boro, variando o segundo átomo adsorvente entre carbono do tipo I e carbono do tipo II. Foi também estudado quando dois átomos de flúor são adsorvidos apenas em átomos de boro em uma célula unitária. Dentre as configurações estudadas a que apresentou uma maior estabilidade foi quando dois átomos de flúor são adsorvidos em átomos de boro em anéis vizinhos. As distâncias entre os átomos de flúor adsorvidos irá influenciar no valor dessas energias de adsorção, quando os átomos de flúor estiverem adsorvidos em anéis vizinhos, a reação será mais estável.

Em relação às propriedades eletrônicas, podemos observar que quando o átomo de flúor é adsorvido em um átomo de boro e um átomo de carbono do tipo I ($F_{CI} - F_B$), a estrutura de bandas apresenta uma perturbação na região do fundo da banda de condução onde podemos observar um nível de defeito próximo a essa região. Já para a configuração $F_{CII} - F_B$ o nível de Fermi é deslocado em direção ao topo da banda de valência, onde observamos níveis de defeito no gap . Quando dois átomos de flúor são adsorvidos sobre átomos de boro, podemos observar que a estrutura de bandas é ligeiramente modificada, ocorrendo uma perturbação na região próxima ao VBM,

onde observamos que quanto mais próximos estiverem os F adsorvidos maior será a perturbação na região do VBM.

Ainda, foram discutidos os resultados referentes a variação da concentração de flúor em uma monocamada de BC_2N com 32 átomos por célula unitária. Realizamos a simulação somente para a ligação F-B, pois foi a configuração mais estável das estudadas no capítulo 3. O número de átomos de boro fluorados por célula unitária foi de: 12,5 %, 25 %, 50 %, 75 % e 100 %. Podemos observar que quando quatro átomos de flúor são adsorvidos por célula unitária (50 %) em átomos de boro, a energia de adsorção possui o menor valor das configurações estudadas (maior estabilidade). Observamos ainda que para baixas concentrações de flúor, o sistema apresentará características aceitadoras e, conforme aumentamos a concentração de flúor, o sistema apresentará características metálicas e em todos os casos, um momento magnético de *spin* está presente.

Portanto, nossos cálculos mostram que a fluoração de nanoestruturas de BC_2N é bastante estável. Sendo mais estável que para nanoestruturas de C e de BN que já foram obtidas experimentalmente. Além disso, observamos que a fluoração pode ser um importante mecanismo para modificar as propriedades eletrônicas das nanoestruturas de BC_2N , fazendo com que essas apresentem um momento magnético de *spin*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRE, S. S.; MAZZONI, M. S. C.; CHACHAM, H. Edge States and Magnetism in Carbon Nanotubes with Line Defects. **Phys. Rev. Lett.**, v.100. p.146801. 2008.

ANDRIOTIS, A. N.; MENON, M.; SHEETZ, R. M.; CHERNOZATONSKII, L. Magnetic Properties of C60 Polymers. **Phys. Rev. Lett.**, v.90. p.026801. 2003.

ASHCROFT, N.W.; MERMIN, N.D. **Solid State Physics**, Harcourt Brace Colege Publishers, 1976.

BACHELET, G.B.; HAMANN, D.R.; SCHLÜTER, M. Pseudopotentials with correct asymptotic behavior. **Phys. Rev. B**, v. 26, n.8, p. 4199-4228, 1982.

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

BARDEEN, J.; BRATTAIN, W.; SCHOCKLEY, W. **The Nobel Prize in Physics**. 1956.

BLASÉ, X.; CHARLIER, j.; De VITA, A.; CAR, R. Theory of composite BxCyNz nanotube heterojunctions. **Appl. Phys. Lett.** v. 80. p. 1666. 1997.

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

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. Elsevier. 1979.

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

FEYNMAN, R.P. Forces in Molecules. **Phys. Rev. Lett.**, v. 56, p. 340, 1939.

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

GUO, C. S.; FAN, W. J.; ZHANG, R. Q. Diameter-dependent spin polarization of injected carriers in carbon-doped zigzag boron nitride nanotubes. **Appl. Phys. Lett.**, v.89. p.123103. 2006.

GUPTA, V. NanoTeflons: Structure and EELS Characterization of Fluorinated Carbon Nanotubes and Nanofibers. **Nano Lett.** v. 4. p. 999. 2004.

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

HAMWI, A.; GENDRAUD, P.; GAUCHER, P.; BONNAMY, H.; BEGUIN, F. Electrochemical properties of carbon nanotube fluorides in a lithium cell system. **Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals**. v. 310. p. 185-190. 1998.

HAYASHI, T. Reply to A Comment on NanoTeflons: Structure and EELS Characterization of Fluorinated Carbon Nanotubes and Nanofibers. V.4. P. 1001-1002. 2004.

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

HOHEMBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.** V. 136, 3B, p. B864-B871, 1964.

IJIMA, S. Helica 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.

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

KERKER, G.P. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. **J. Phys. C**, v.13, n. 9, p. L189-L194, 1980.

KIM, Y.; CHANG, K.; LOUIE, S. Electronic Structure of radially deformed BN and BC_3 nanotubes. **Phys. Rev. B**, v. 63, p. 205408. 2001.

KITTEL, C. *Introdução à física do estado sólido*. 8a ed. LTC. 2006. 598.

KOHN, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. **Rev. Mod. Phys.**, v.71, n.5,p.1253-1266,1999.

KOHN, W.; SHAM, J.L. Self-Consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.

KOUVETAKIS, J.; SASAKI, T.; SHEN, C.; HAGIWARA, R.; LERNER, M.; KRISHNAN, K.M.; BARRLETT, N. Novel aspects of graphite intercalation by fluorine and fluorides and new B/C, C/N and B/C/N materials based on the graphite net-

work. **Synthetic metals**, v. 34. p. 1-7. 1989.

KROTO, H. W.; HEATH, J.R.; O'BRIEN, S.C.; CURL, R.F.; SMALLEY, R.E. C_{60} : Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162-163. 1985.

LEE, C.H.; YAP, Y.K. Current Research Status of Boron-Carbon Nitride Bulks, Thin films and Nanostructures. **Diamond and Related Materials Research**. Cp. 10. p. 277-292. 2008.

LEE, H.; SON, Y.; PARK, N.; HAN, S.; YU, J. Magnetic ordering at the edges of graphitic fragments: Magnetic tail interactions between the edge-localized states. **Phys. Rev. B**, v.72. p. 174431. 2005.

LEE, J. D. **Concise Inorganic Chemistry**, 2008.

LEE, J.Y.; AN, K.H.; HEO, J.K.; LEE, Y.H.; Fabrication of Supercapacitor Electrodes Using Fluorinated Single-Walled Carbon Nanotubes. **J. Phys. Chem. B**, v. 107. p. 8812-8815. 2003.

LI, J.; ZHOU, G.; CHEN, Y.; BING-LIN, G.; DUAN, W. Magnetism of C Adatoms on BN Nanostructures: Implications for Functional Nanodevices. **J. Am. Chem. Soc.**, v.131. p.1796-1801. 2009.

LI, F.; ZHU, Z.; YAO, X.; LU, G.; ZHAO, M.; XIA, Y.; CHEN, Y. Fluorination-induced magnetism in boron nitride nanotubes from ab initio calculations. **Appl. Phys. Lett.**, v.92. p.102515.

LIU, A.Y.; WENZCOVITCH, R.M.; COHEN, N.L.A. Atomic arrangement and electronic structure of BC_2N . **Phys. Rev. B**, v. 39, n. 3, p. 1760-1765, 1989.

MAYA, L. Aminiborane polymers as precursors of C-B-N ceramic materials. **J. Am. Ceramic Society**. v. 71. p. 1104-1107. 1988.

MAKAROVA, T.L.; SUNDQVIST, B.; HOHNE, R.; ESQULNAZL, P.; KOPELEVICH, K.; SCHARFF, P.; DAIDOV, V.A.; KAHSEVAROVA, L.A.; RAKHMANINA, A.V. Magnetic Carbon. **Nature**, v. 413. p. 716-718. 2001.

MERMIN, N.D. Crystalline order in two dimensions. **Phys. Rev.**, v. 176, p. 250-254, 1968.

MIYAMOTO, Y.; RUBIO, A.; COHEN, M.; LOUIE, S. Chiral tubules of hexagonal BC_2N . **Phys. Rev. B**, v.50. p. 4976-4979. 1994.

MICKELSON, E.T.; HUFFMAN, C.B.; RINZLER, A.G.; SMALLEY, R.E.; HAUGE, R.H.; MARGRAVE, J.L. Fluorination of single-wall carbon nanotubes. **Chem. Phys.**

Lett., v. 296, p. 188-194. 1998.

MICKELSON, E.T.; CHIANG, I.W.; ZIMMERMAN, J.L.; BOUL, P.J.; LOZANO, J.; LIU, J.; SMALLEY, R.E.; HAUGE, R.H.; MARGRAVE, J.L. Solvation of fluorinated single-wall carbon nanotubes in alcohol solvents. **J. Phys. Chem.** v. 103. p. 4318-4322. 1999.

MONTASSER, K.; HATTORI, S.; MORITA, S. Characterization of hard transparent B-C-N-H thin films formed by plasma chemical-vapor deposition at room temperature. **J. Apl. Phys.** v. 58. p. 3185. 1985.

NAKADA, K.; FUJITA, M.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. **Phys. Rev. B**, v. 54. p. 17954-17961. 1996.

NETO, A.; GUINEA, F.; PERES, N.; NOVOSELOV, K.; GEIM, A. The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, v. 81, p. 109-162. 2009.

OKADA, S.; NAKADA, K.; KUWABARA, K.; DAIGOKU, K.; KAWAI, T. Ferromagnetic spin ordering on carbon nanotubes with topological line defects. **Phys. Rev. B**, v. 74. p.121412. 2006.

OSUNA, S.; TORRENT-SUCARRAT, M.; SOLÁ, M.; GEERLINGS, P.; EWELS, C.P. VAN LIER, G. Reactions mechanisms for graphene and carbon nanotube fluorination. **J. Phys. Chem. C**, v. 114. p. 3340-3345. 2010.

PARR, R.G.; YANG, W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. **International Series of monographs on chemistry**. 1989.

PERDEW, J. P., BURKE, K. e ERNZERHOF, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple, **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, n. 18, pp. 3865-3868, out 1996.

POPLE, J.A. Nobel Lecture: Quantum chemical models. **Rev. Mod. Phys.**, v.71, n.5, p.1267-1274, 1999.

ROOT, M.J. Comparison of Fluorofullerenes with Carbon Monofluorides and Fluorinated Carbon Single Wall Nanotubes: Thermodynamics and Electrochemistry. **Nano Lett.** v. 2. p. 541-543. 2002.

SHIBAYAMA, Y.; SATO, H.; ENOKI, T.; ENDO, M. Disordered Magnetism at the Metal-Insulator Threshold in Nano-Graphite-Based Carbon Materials. **Phys. Rev. Lett.**, v.84. p. 1744-1747. 2000.

SIEH, Z.W.; CHERREY, K.; CHOPRA, N.G.; BLASÉ, X.; MIYAMOTO, Y.; RUBIO, A.; COHEN, M.L.; LOUIE, S.; ZETTL, A.; GRONSKY, R. **Phys. Rev. B**. v.51. p.

11229. 1995.

TANG, C.C.; BANDO, Y.; HUANG, Y.; YUE, S.L.; GU, C.Z.; XU, F.F.; GOLDBERG, D.J. Functionalization and solubilization of BN nanotubes fluorine adsorption. **Am. Chem. Soc.** v.18, p.127. 2005.

TERRONES, M.; BENITO, A.M.; MANTECA-DIEGO, C.; HSU, W.K.; OSMAN, O.I.; HARE, J.P.; REID, D.G.; TERRONES, H.; CHEETHAM, A.K.; PRASIDES, K.; KROTO, H.W.; WALTON, D.R.M. Metal particle catalysed production of nanoscale BN structures. **Chem.Phys. Lett.** v.257. p.576. 1996.

THOMAS, L.H.; **Proc. Camc. Phil. Soc.**, v.23, p.542, 1927.

TROULLIER, N.; MARTINS, J.L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Phys. Rev. B**, v.43, n.3, p. 1993-2006, 1991.

TSUNODA, H., YU, M. Selected Papers From the 14th Conference of the International Society for Fluoride Research. **Fluoride Research**. Japan. 1985.

YAP, Y. K. Boron-Carbon Nitride Nanohybrids, Na enciclopédia de nanociência e nanotecnologia. v. 1, p. 383-394, **American Scientific Publishers**. (2004).

YU, J. et al. Semiconducting boron carbonitride nanostructures: Nanotubes and nanofibers. **Appl. Phys. Lett.**, v. 77, p. 1949, 2000.

VOZMEDIANO, M. A. H.; LÓPEZ-SANCHO, M. P.; STAUBER, T.; GUINEA, F. Local defects and ferromagnetism in graphene layers. **Phys. Rev. B**, v.72. p. 155121. 2005.

XIANG, H. J.; YANG, J.; HOU, J. G.; ZHU, Q. First-principles study of small-radius single-walled BN nanotubes. **Phys. Rev. B**, v.68. p.035427. 2003.

XIANG, H. J.; YANG, J.; HOU, J. G.; ZHU, Q. Are fluorinated boron nitride nanotubes n-type semiconductors? **Appl. Phys. Lett.**, v.87. p.243113. 2005.

ZHANG, Y.; GU, H.; SUENAGA, K.; IIJIMA, S. **Chem. Phys. Lett.** v.279. p. 264. 1997.

ZHOU, Z.; ZHAO, J.; ZHONGFANG, C.; SCHLEYER, P. von R. Atomic and Electronic Structures of Fluorinated BN Nanotubes: Computational Study. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 25678-25685. 2006.

ZIESCHE, P., KURTH, S. e PERDEW, J. P., Density Functionals from LDA to GGA, **Comp. Mat. Sci.** v. 11, n. 2, pp. 122-127, abr 1998.

ZUNGER, A.; COHEN, M.L. First Principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms. **Phys. Rev. B**, v.18, n.10, p. 5449-5472, 1978.