

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E  
ESTRUTURAS DE NANOTUBOS DE  
CARBONO**

Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni

Maio de 1999

# PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DE NANOTUBOS DE CARBONO

MÁRIO SÉRGIO DE CARVALHO MAZZONI

Orientador: Prof. Hélio Chacham

Dissertação apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
MINAS GERAIS, como requisito parcial para a obtenção do  
grau de DOUTOR EM FÍSICA.

Maio de 1999

## Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Hélio Chacham pela orientação sempre segura e paciente, e por todas as oportunidades que me deu. Além disso, Chacham sempre foi um grande amigo, e tenho aprendido muito com seu exemplo.

Agradeço à minha família pelo apoio constante.

Parte deste trabalho foi feita em colaboração com os professores Emilio Artacho, Jose M. Soler, Pablo Ordejón e Daniel Sanchez-Pórtal, da Universidad Autónoma de Madrid. A eles, agradeço as discussões, a hospitalidade com que me receberam em Madri e também por terem cedido o programa SIESTA, com o qual foram feitos os cálculos desta tese.

Agradeço aos amigos Eduardo e Lucía. Durante minha permanência em Madri, eles se empenharam muito para que eu me sentisse em casa.

Agradeço a todos do grupo de Estrutura Eletrônica pela agradável convivência. Ao Prof. Reinaldo, agradeço ainda por sua ajuda com os computadores, e ao Prof. Ricardo agradeço pelas discussões e pela revisão dos artigos. Em especial, agradeço a amizade de Andréa e Simone.

Andréa passou-me os arquivos Latex que utilizei nesta tese. Ao que parece, os arquivos são de autoria do Luis T., que os passou ao Orlando, que, por sua vez, os passou a Andréa. Agradeço aos três pelos arquivos. Agradeço também ao Waguinho por me ajudar a resolver alguns problemas que surgiram ao utilizá-los.

Agradeço ao Prof. Jafferson, que sempre mostrou-se disposto a ajudar quando precisei

dele.

Guimarães Rosa escreveu em seu livro “Grande Sertão: Veredas”: “Amigo, para mim, é só isto: é a pessoa com quem a gente gosta de conversar, do igual o igual, desarmado. O de um tira prazer de estar próximo. Só isto, quase; e os todos sacrifícios. Ou - amigo- é que a gente seja, mas sem precisar de saber o por quê é que é.”. Por isso, agradeço aos muitos amigos que fiz na física (e também na química). A companhia deles foi e continuará sendo fundamental para mim.

Agradeço a Marluce por sua ajuda junto à secretaria de pós.

Agradeço ao CNPq e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

# Sumário

<b>RESUMO</b>	<b>viii</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>ix</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Carbono: versatilidade química e estrutural . . . . .	1
1.2 Fullerenos: uma nova forma para o carbono . . . . .	2
1.3 A descoberta dos nanotubos de carbono . . . . .	4
1.4 Objetivos . . . . .	5
<b>2 Algumas propriedades dos nanotubos</b>	<b>7</b>
2.1 Classificação dos nanotubos . . . . .	7
2.2 Obtenção dos nanotubos . . . . .	8
2.3 Estrutura Eletrônica dos nanotubos . . . . .	10
2.3.1 Descrição geral . . . . .	10
2.3.2 Nanotubos como junções nanométricas . . . . .	13

2.3.3	Nanotubos como emissores de elétrons . . . . .	15
2.4	Transporte elétrico em nanotubos de carbono . . . . .	16
2.4.1	Nanotubos como condutores balísticos . . . . .	16
2.4.2	Nanotubos como transistores de um único elétron . . . . .	18
2.4.3	Nanotubos como transistores de efeito de campo . . . . .	19
2.4.4	Outras medidas de transporte elétrico . . . . .	19
2.5	Propriedades mecânicas dos nanotubos . . . . .	19
2.5.1	Nanotubos como pontas de microscópio . . . . .	21
2.6	Interação com outras moléculas . . . . .	22
2.7	Outros tipos de nanotubos e fulerenos . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Metodologia</b>	<b>24</b>
3.1	Introdução . . . . .	25
3.2	O Método Hartree-Fock . . . . .	27
3.3	Teoria do funcional da densidade . . . . .	28
3.4	O Funcional de <i>exchange</i> -correlação . . . . .	30
3.5	A Teoria de pseudo-potencial . . . . .	31
3.6	Funcional da densidade - Método Ordem N . . . . .	35
3.7	O Cálculo da energia total . . . . .	38
3.8	Teorema de Hellman-Feynman e o cálculo das forças. . . . .	39

3.9	O Funcional de ordem-N . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Um nanotubo dobrado como um ponto quântico</b>	<b>44</b>
4.1	Introdução . . . . .	44
4.2	Objetivos . . . . .	47
4.3	Metodologia usada . . . . .	47
4.4	Resultados e discussão . . . . .	48
4.5	Conclusão . . . . .	55
<b>5</b>	<b>Energética da oxidação e abertura de um SWNT</b>	<b>57</b>
5.1	Introdução . . . . .	57
5.1.1	Trabalhos experimentais . . . . .	58
5.1.2	Trabalhos teóricos . . . . .	59
5.2	Objetivos . . . . .	60
5.3	Metodologia . . . . .	61
5.4	Resultados e discussão . . . . .	62
5.5	Conclusão . . . . .	70
<b>6</b>	<b>Conclusão</b>	<b>72</b>
<b>A</b>	<b>Defeitos localizados em semicondutores</b>	<b>74</b>
<b>B</b>	<b>A densidade local de estados</b>	<b>76</b>





# Lista de Figuras

1.1	Duas formas para o carbono sólido:grafite e diamante. . . . .	2
1.2	Molécula de $C_{60}$ . . . . .	3
1.3	Nanotubos de carbono observados por Iijima. . . . .	4
2.1	Construção de um nanotubo a partir de uma rede hexagonal de grafite . . .	8
2.2	Tipos de nanotubos . . . . .	8
2.3	Rede triangular de SWNT's. . . . .	10
2.4	Estrutura de faixas e zona de Brillouin para um plano de grafite . . . . .	11
2.5	Estrutura de faixas para um nanotubo armchair . . . . .	12
2.6	Estrutura de faixas para o nanotubo (10,0) . . . . .	12
2.7	Junção metal/semicondutor obtida com nanotubos . . . . .	14
2.8	Uma junção de nanotubos como um ponto quântico . . . . .	15
2.9	Uma rede de nanotubos usada como tela de alta definição . . . . .	16
2.10	Experiência de transporte elétrico em nanotubos . . . . .	17
2.11	Experimento de transporte elétrico em um SWNT . . . . .	18

2.12	Nanotubo como transistor de efeito de campo. . . . .	19
2.13	Nanotubo como ponta de microscópio . . . . .	22
3.1	Pseudo-funções de onda para o carbono . . . . .	34
4.1	Simulações de compressão, dobra e torção em nanotubos de carbono. . . .	45
4.2	Imagem de um SWNT dobrado . . . . .	45
4.3	Energia elástica de um SWNT em função do ângulo da dobra . . . . .	46
4.4	Geometria inicial adotada para o tubo deformado . . . . .	49
4.5	Geometria otimizada de um nanotubo dobrado. . . . .	49
4.6	Colapso de um hexágono gerando anéis de 4 lados . . . . .	50
4.7	Seções transversais de nanotubos achatados . . . . .	51
4.8	Variação do gap com o achatamento dos nanotubos . . . . .	51
4.9	Estruturas de faixas para nanotubos achatados . . . . .	52
4.10	Estrutura de faixas para nanotubos achatados . . . . .	53
4.11	Densidade local de estados em três regiões distintas do tubo deformado. . .	54
4.12	Autovalores do tubo deformado presentes no gap do tubo original . . . . .	55
5.1	Nanotubo preenchido com um composto de chumbo. . . . .	58
5.2	Imagem de um nanotubo com a extremidade removida . . . . .	58
5.3	Estruturas usadas nos cálculos: (a) nanotubo fechado e (b) nanotubo infinito	63

5.4	(a) Nanotubo aberto e oxidado e (b) nanotubo aberto com ligações pendentes	63
5.5	Geometrias dos nanotubos com pequenos buracos na capa . . . . .	65
5.6	Energias de formação para os tubos abertos em função do número de átomos de carbono removidos do tubo. . . . .	66
5.7	Geometrias dos nanotubos com buracos na parede: (a) nanotubo aberto na parede (b) buraco pequeno feito na parede. . . . .	66
5.8	Geometrias dos nanotubos com vacâncias: (a) na capa (b) na parede. . . .	68
5.9	Mudança de energia durante o processo de queima e diferença entre queima na parede e na capa. . . . .	69
5.10	Nanotubos fechados de outros diâmetros. . . . .	69
5.11	Nanotubo aberto com anéis de hidrogênio saturando as duas extremidades.	70

# Resumo

Nesta tese, empregamos cálculos de primeiros princípios para investigar duas questões relacionadas com propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de carbono. Na primeira delas, estudamos a influência de deformações mecânicas nas propriedades eletrônicas dos nanotubos. Especificamente, procuramos responder à pergunta “de que maneira a estrutura eletrônica de um nanotubo é alterada quando ele é dobrado?” Mostramos que a região mais tensionada do tubo deformado comporta-se como um ponto quântico. Esta região pode ser pensada como um defeito que introduz estados no gap do tubo original. Mostramos que uma outra abordagem possível é encarar o sistema como uma junção semicondutor/metal/semicondutor. Neste caso, a acentuada curvatura da dobra produz efeitos de hibridização que lhe conferem um caráter metálico. O sistema estudado mostrou-se interessante também do ponto de vista estrutural, pois átomos de carbono com número de coordenação 4 apareceram na região da dobra. A obtenção de um ponto quântico com um sistema composto de um único elemento químico pela aplicação apenas de uma força mecânica constitui um dos aspectos mais interessantes deste trabalho.

O segundo trabalho refere-se ao processo de oxidação de nanotubos de carbono. A oxidação é o processo que leva à abertura dos tubos para seu posterior preenchimento com outros compostos. Levantamos duas questões: “por que a oxidação ocorre preferencialmente nas extremidades do tubo” e “como e por que os tubos se mantêm abertos após a oxidação?” Mostramos que a liberação da energia elástica acumulada nas pontas dos tubos tem um papel fundamental no processo de oxidação. Mostramos ainda que um anel de átomos de oxigênio pode estabilizar a extremidade aberta de um nanotubo de parede única, e que existe uma alta barreira de energia evitando o seu fechamento por sublimação de moléculas de  $\text{CO}_2$ .

# Abstract

We apply first-principles calculations to address two questions related to the structural and electronic properties of carbon nanotubes. In the first one, we study the influence of mechanical deformations on the electronic properties of nanotubes. Specifically, we address the question “How the electronic structure changes when the tube is bent?” We show that the most strained region of the deformed tube behaves as a quantum dot. This region can be seen as a defect that introduces states in the gap range of the original tube. Alternatively, we show that the system can be understood as a semiconductor/metal/semiconductor junction. In this case, the high curvature of the kink produces hybridization effects, giving a metallic character to this region. Concerning structural properties, the bent tube also presents interesting features. Four-fold coordinated carbon atoms are observed at the kink region. The obtention of a quantum dot with a system composed of a single chemical element due to the application of mechanical stress is one of the most interesting aspects of this work.

The second work refers to the oxidation process in single-wall carbon nanotubes. The oxidation is the process that leads to the opening of the tubes for their further filling with other compounds. We address two questions: “ why the oxidation occurs preferably at the tube ends” and “ how and why do the tubes remain open after the O<sub>2</sub> supply has been cut?” We showed that the release of the elastic energy accumulated at the tube ends plays a fundamental role in the oxidation process. We also show that an oxygen rim can stabilize the open edge of a single-wall nanotube, and we verify the existence of a high energy barrier preventing its closing by sublimation of CO<sub>2</sub> molecules.

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Carbono: versatilidade química e estrutural

Dentre todos os elementos da natureza, o carbono talvez seja aquele que apresente propriedades químicas mais interessantes. As particularidades que o tornam tão especial a ponto de ser o elemento básico na química da vida aparecem quando ele forma compostos. As ligações químicas resultantes podem ser formadas por orbitais com hibridização  $sp$ ,  $sp^2$  ou  $sp^3$ , gerando, em cada caso, compostos com geometrias e propriedades físicas e químicas distintas. Exemplificando, orbitais híbridos  $sp$  são usados para formar ligações do tipo  $-C \equiv C - C \equiv C$ . Resultados experimentais [1] indicam que este tipo de ligação gera uma estrutura linear para aglomerados com até aproximadamente 10 átomos de carbono, e anéis monocíclicos quando tem-se entre 10 e 20 átomos. Uma estrutura bidimensional pode ser obtida por meio de ligações trigonais planares, características de uma hibridização  $sp^2$ . Este é o caso do grafite, um semi-metal que em condições ambientes constitui a fase mais estável para os compostos de carbono. No cristal, planos sucessivos são empilhados uns sobre os outros, como mostra a figura 1.1. Sob aplicação de altas pressões e em altas temperaturas, ocorre transição para a fase de diamante. Nela, cada átomo forma ligações tetraédricas com seus vizinhos através de orbitais hibridizados  $sp^3$ ,

como pode ser visto na figura 1.1.

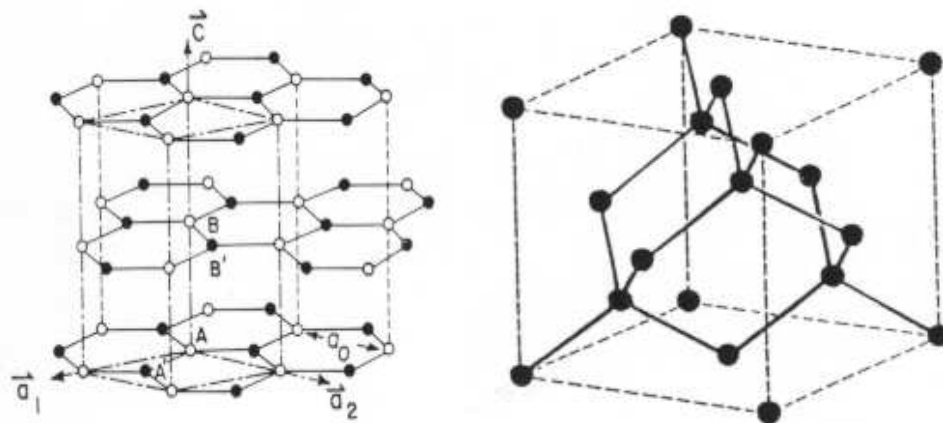


Figura 1.1: *Dois formas para o carbono sólido: grafite (esquerda) e diamante (direita).*[3]

## 1.2 Fulerenos: uma nova forma para o carbono

Em 1985, durante experimentos cuja motivação inicial era explicar os mecanismos pelos quais longas cadeias de carbono se formavam no espaço interestelar, pesquisadores do Rice University [2], sob orientação de Kroto, Smalley e Curl (que viriam a receber o prêmio Nobel de Química em 1997 pela descoberta) vaporizaram uma amostra de grafite irradiando-a com laser em um atmosfera de Hélio. A análise da amostra resultante após a condensação mostrou a predominância de aglomerados de 60 átomos. Além disso, observaram que os aglomerados com número par de átomos na faixa de 30-100 eram particularmente estáveis.

Os autores do experimento perceberam que algo novo poderia estar sendo observado. Propuseram, então, que estes aglomerados, que passaram a ser chamados de fulerenos, teriam a forma de domos geodésicos, estruturas geométricas formadas apenas por hexágonos e pentágonos que já eram conhecidas na arquitetura através do trabalho do engenheiro americano Buckminster Fuller. Para o caso especial da molécula mais estável com 60 átomos ( $C_{60}$ ), foi sugerida a forma esférica, com os átomos de carbonos ocupando os 60

vértices equivalentes de um icosaedro truncado formado por 20 faces hexagonais e 12 pentagonais, estrutura idêntica a uma bola de futebol e, por isso, denominada buckyball (Fig. 1.2). Nela, cada átomo de carbono liga-se a três outros por meio de orbitais hibridizados  $sp^2$ , deixando as superfícies interna e externa cobertas por um mar de elétrons  $\pi$ .

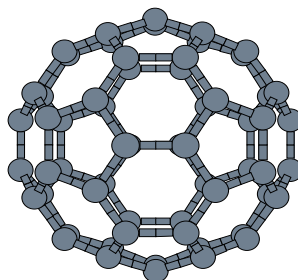


Figura 1.2: Molécula de  $C_{60}$ .

Aspectos eletrônicos, estruturais e cinéticos explicam a estabilidade desta molécula. Por um lado, trata-se de uma molécula de camada fechada, como também é o caso dos demais fulerenos. Estruturalmente, o  $C_{60}$  é o primeiro membro da família a não possuir pentágonos adjacentes. Isto diminui a curvatura da molécula, tornando-a mais estável.<sup>1</sup>

Apesar do interesse provocado pela descoberta, as medidas das propriedades físicas da buckyball só foram possíveis depois de 1990, quando foi relatado [4] um experimento capaz de produzir  $C_{60}$  em larga escala através da evaporação de eletrodos de grafite por arco voltaico em uma atmosfera de Hélio. A experiência mostrou ainda que as moléculas de  $C_{60}$  podem ocupar os sítios de uma rede cúbica de face centrada, formando um cristal de Van der Waals. Pouco mais tarde, foi descoberto [5] que o sólido  $C_{60}$  dopado com potássio ou rubídio apresentava propriedades supercondutoras, com uma temperatura de

---

<sup>1</sup>Esta é a chamada regra do pentágono isolado, e sua justificativa reside no fato de a energia elástica acumular-se preferencialmente nos pentágonos.



transição da ordem de 18K no primeiro caso, e 29K no segundo. Mais recentemente, em 1997, foi descoberto [6, 7] um novo sólido de carbono baseado em fulerenos. Trata-se de um sólido molecular no qual moléculas de  $C_{36}$  agrupam-se em uma estrutura hexagonal compacta. A análise das interações elétron-fônon para este sólido mostrou ser ele um ótimo candidato a supercondutor de alta temperatura [7].

### 1.3 A descoberta dos nanotubos de carbono

Um outro grande avanço no estudo dos compostos de carbono ocorreu em 1991. S. Iijima [8] aplicou uma descarga elétrica entre dois eletrodos de grafite usando um aparato experimental análogo ao usado na produção de fulerenos e, após analisar a amostra obtida com um microscópio eletrônico de transmissão, verificou a existência de estruturas cilíndricas com diâmetros nanométricos e comprimentos da ordem de vários micrômetros, dispostas concentricamente, e fechados nas extremidades (Fig. 1.3).

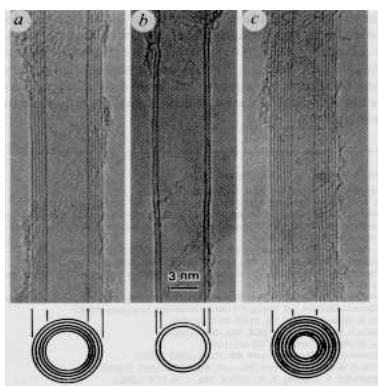


Figura 1.3: *Nanotubos de carbono observados por Iijima.*[8]

Estavam, desta maneira, descobertos os nanotubos de carbono que, com suas intrigantes propriedades eletrônicas e estruturais, abririam novas possibilidades para a ciência dos materiais. O estudo destas novas estruturas passou a atrair um número sempre crescente de pesquisadores e constitui o tema desta tese.

## 1.4 Objetivos

Nesta tese, empregamos cálculos de primeiros princípios para investigar duas questões relacionadas a propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de carbono. Na primeira delas, estudamos a influência de deformações mecânicas nas propriedades eletrônicas dos nanotubos. Especificamente, procuramos responder à pergunta “de que maneira a estrutura eletrônica de um nanotubo é alterada quando ele é dobrado?” A resposta encontrada para esta questão revelou um aspecto interessante da física dos nanotubos. De fato, mostramos que a região mais tensionada de um nanotubo dobrado comporta-se como um ponto quântico. A proposta de obtenção de um ponto quântico por meio apenas da aplicação de uma força mecânica em uma estrutura formada por um único elemento químico constitui a principal contribuição deste primeiro trabalho. Mostramos ainda que um nanotubo dobrado pode ser visto como uma junção semicondutor/metal/semicondutor. Além disso, o sistema estudado mostrou-se interessante também do ponto de vista estrutural, pois átomos de carbono com número de coordenação 4 foram observados na região da dobra.

O segundo trabalho refere-se ao processo de oxidação de nanotubos de carbono. A oxidação é o processo que leva à abertura dos tubos para seu posterior preenchimento com outros compostos. Levantamos duas questões: “por que a oxidação ocorre preferencialmente nas extremidades dos tubos?” e “como e por que os tubos se mantêm abertos após a oxidação?”. Mostramos que a liberação da energia elástica acumulada nas pontas dos tubos tem um papel fundamental no processo de oxidação. Quanto à segunda questão, mostramos que um anel de átomos de oxigênio pode estabilizar a extremidade aberta de um nanotubo de parede única e que existe uma alta barreira de energia evitando o seu fechamento por sublimação de moléculas de  $\text{CO}_2$ .

A tese está organizada da seguinte maneira: o capítulo 1 traz uma breve revisão bibliográfica das principais propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas dos nanotubos, destacando as possíveis aplicações em nanotecnologia que podem advir destas propriedades. No

capítulo 2 é feita uma discussão da metodologia de cálculo usada. O estudo de sistemas com grande número de átomos por meio de cálculos de primeiros princípios exige métodos em estado de arte. O método utilizado, recentemente introduzido, baseia-se no formalismo da teoria do funcional da densidade e seu custo computacional pode escalar linearmente com o número de átomos. Nos demais capítulos mostraremos os resultados dos nossos cálculos.

# Capítulo 2

## Algumas propriedades dos nanotubos

### 2.1 Classificação dos nanotubos

Nos nanotubos, os átomos de carbono estão dispostos em anéis hexagonais como no grafite. Na verdade, eles podem ser pensados como planos de grafite dobrados em forma de tubos. Esta imagem é particularmente apropriada no estudo de suas propriedades eletrônicas, como será visto na próxima seção, e também sugere um esquema de classificação que passa a ser discutido agora.

Define-se um vetor  $\vec{C}_h$  como sendo aquele que une dois pontos cristalograficamente equivalentes do plano de grafite, conforme mostra a figura 2.1. O nanotubo é obtido dobrando-se o plano até que estes pontos equivalentes coincidam. Há inúmeros vetores  $\vec{C}_h$  possíveis que dão origem a nanotubos diferentes. A distinção entre eles é feita especificando-se os inteiros  $(n, m)$  que definem  $\vec{C}_h$  na base de vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  da rede do grafite ( $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ ). Duas direções particulares, indicadas na figura por linhas tracejadas, dão origem a nanotubos com nomes especiais: na direção  $(n, 0)$  os nanotubos são chamados *zig-zag*, e na direção  $(n, n)$  são chamados de *armchair*. O eixo do tubo é paralelo a uma ligação  $C - C$  no primeiro caso, e perpendicular no segundo. Uma direção  $(n, m)$  qualquer representa um nanotubo com quiralidade, determinada pelo ângulo entre  $\vec{C}_h$  e a direção

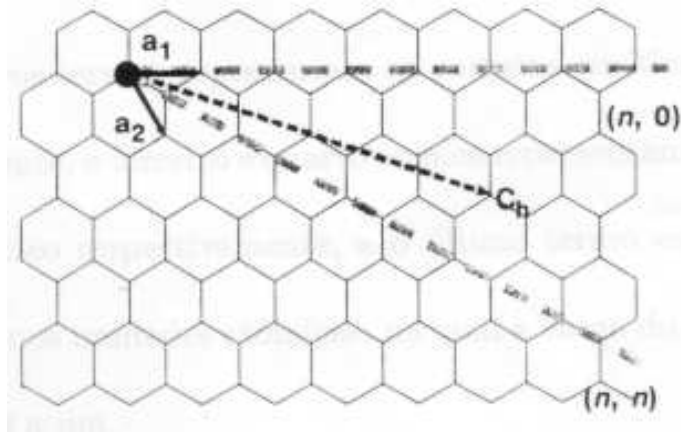


Figura 2.1: Plano hexagonal de grafite. Um nanotubo é obtido unindo os dois pontos que definem o vetor  $C_h$ . As linhas tracejadas indicam as direções “armchair”  $[(n, n)]$  e “zig-zag”  $[(n, 0)]$  [18].

zig-zag ou entre  $\vec{C}_h$  e a direção *armchair*. A figura 2.2 ilustra os três tipos de tubos.

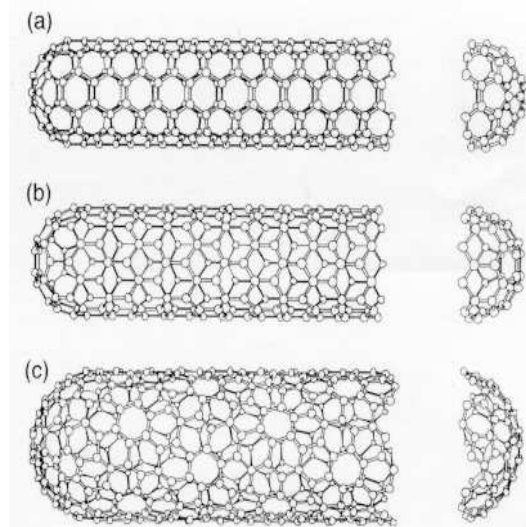


Figura 2.2: Tipos de nanotubos: (a) “armchair”, (b) “zig-zag” e (c) quiral [3].

## 2.2 Obtenção dos nanotubos

Basicamente, dois métodos têm sido usados para a produção de nanotubos: a evaporação de grafite por um feixe de laser [9] e a passagem de descarga elétrica entre dois eletrodos de carbono. Como já foi citado, um experimento deste último tipo levou à descoberta de nanotubos por Iijima [8]. No entanto, a experiência, tal como foi proposta, não produzia

grandes quantidades de nanotubos, o que dificultava a realização de experimentos que pudessem determinar suas propriedades e comprovar previsões teóricas. Esta dificuldade foi superada em meados de 1992, quando Ebbesen e Ajayan [10] determinaram as condições experimentais para as quais o experimento de descarga elétrica levava à uma otimização na produção de nanotubos. Especificamente, eles aplicaram um potencial entre 10V e 18V entre dois eletrodos de grafite imersos em uma atmosfera de Hélio sob uma pressão de 500 Torr. À medida que um dos eletrodos era consumido, um depósito carbonáceo era formado no outro. Neste depósito, foram encontradas grandes quantidades de nanotubos com características similares aos obtidos por Iijima.

Uma limitação do método era a não obtenção de nanotubos de camada única (“single-wall nanotubes”, SWNT’s), indicando que este tipo de tubo poderia ter características próprias de crescimento. De fato, simulações de dinâmica molecular [11] mostraram que as extremidades abertas de SWNT’s são instáveis e fecham-se espontaneamente às temperaturas típicas de crescimento. Por outro lado, nos nanotubos de paredes múltiplas (“multiple-wall nanotubes”, MWNT’s), as interações entre as camadas criam uma configuração metaestável que possibilita a acomodação de novos átomos de carbono, permitindo, assim, o crescimento do tubo. Entretanto, como foi relatado simultaneamente por Iijima [12] e Bethune [13], SWNT’s podem ser obtidos com uma pequena alteração na experiência de arco voltaico, bastando colocar no catodo um metal de transição, como cobalto ou níquel. Como resultado, produzem-se SWNT’s de diâmetros reduzidos, tipicamente entre 8 e 14 Å. Cálculos de primeiros princípios mostraram que o metal age como um catalisador, evitando a formação de pentágonos que levariam ao fechamento precoce do tubo [14].

Mais recentemente, foi mostrado que a evaporação por laser de uma amostra de grafite constitui uma maneira mais eficiente de produzir SWNT’s [9]. A experiência é feita em um forno a  $1200^{\circ}C$  e uma pequena quantidade de metal de transição é adicionada ao alvo de carbono. Nestas condições, produz-se nanotubos com eficiência de aproximadamente 70%. Observa-se também que eles formam feixes de 50 a  $200\text{Å}$  de diâmetro e centenas de micrômetros de comprimento. Interações de Van der Waals mantêm os tubos unidos

dentro dos feixes, organizando-os em uma rede aproximadamente triangular com constante de rede de  $17\text{\AA}$ , mostrada esquematicamente na figura 2.3.

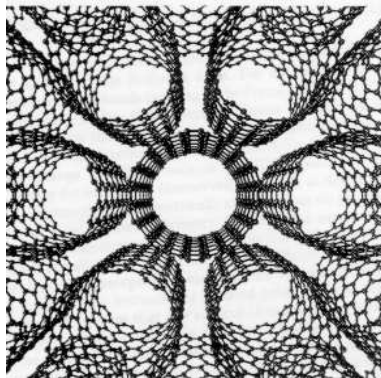


Figura 2.3: *Rede triangular de SWNT's* [15].

## 2.3 Estrutura Eletrônica dos nanotubos

### 2.3.1 Descrição geral

A estrutura eletrônica de um nanotubo de carbono é fortemente relacionada à sua geometria. De fato, dependendo do diâmetro e da quiralidade, os tubos podem se comportar como metais ou semicondutores [16]. Esta foi uma das primeiras previsões teóricas, mais tarde confirmada experimentalmente, que chamou a atenção sobre estes novos materiais. Para entendê-la, iniciamos pelo estudo da estrutura de faixas de um plano de grafite. Ao dobrar este plano para formar um cilindro, supomos que sua estrutura de faixas também é “dobrada”, e deduzimos daí as propriedades eletrônicas dos tubos. Esta foi a abordagem usada por Hamada et al [16] em 1992 e que exploraremos nesta seção.

A figura 2.4 mostra a estrutura de faixas de um plano de grafite. As faixas de condução e valência cruzam-se apenas no ponto P da zona de Brillouin (fig. 2.4(b)). Isto confere um caráter semi-metálico ao grafite.

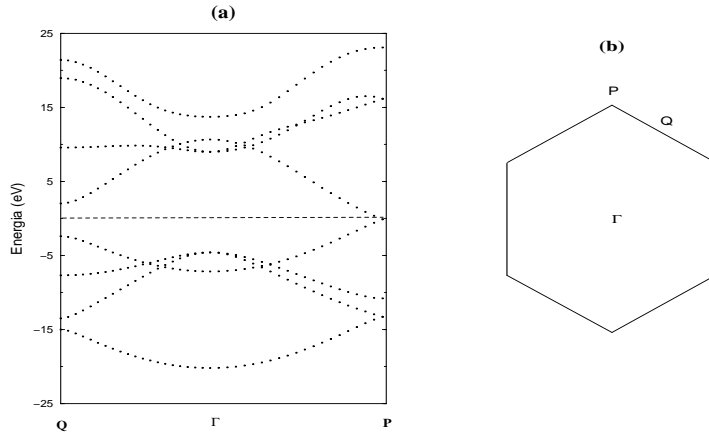


Figura 2.4: (a) Estrutura de faixas de um plano de grafite e (b) Zona de Brillouin com os pontos especiais indicados.

Ao dobrar este plano para gerar um nanotubo, condições periódicas de contorno são impostas ao longo da circunferência, restringindo os valores possíveis do vetor de onda àqueles que satisfazem a relação:

$$\vec{K} \cdot \vec{C}_h = 2\pi l, \quad (2.1)$$

onde  $l$  é um inteiro, e  $\vec{C}_h$  foi definido previamente. São as posições destes vetores  $\vec{K}$  em relação à zona de Brillouin do grafite que determinarão a estrutura eletrônica dos tubos. Se o diâmetro e a quiralidade, determinados pelo vetor  $\vec{C}_h$ , forem tais que um dos valores permitidos para o vetor de onda coincida com o ponto P da zona de Brillouin do grafite, então o tubo será metálico, caso contrário, será um semicondutor.

Uma análise deste tipo mostra que tubos *armchair* são sempre metálicos. Como exemplo, a figura 2.5 (a) mostra a estrutura de faixas do tubo (6,6). O cruzamento das faixas de valência e condução no nível de Fermi caracteriza este tubo como metálico. Na parte (b) da figura são mostrados os vetores de onda permitidos neste caso e, em linhas tracejadas, a primeira zona de Brillouin para o grafite. Por esta figura, fica claro que a linha vertical que passa pelo ponto  $\Gamma$  sempre cruza o ponto P, de modo que esta classe de tubo sempre será metálica, independente do diâmetro.

A situação é diferente para os tubos quirais e *zig-zag*. A figura 2.6 (b) mostra os vetores



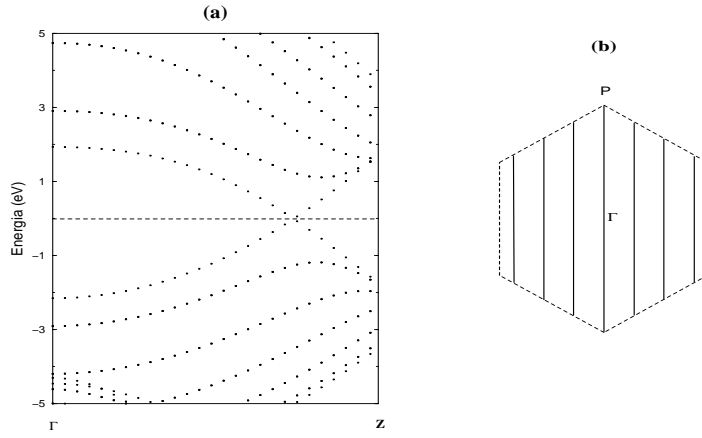


Figura 2.5: (a) Estrutura de faixas para um nanotubo metálico (6,6) e (b) Zona de Brillouin para o grafite (tracejado) com os vetores de onda permitidos para o caso do nanotubo.

de onda permitidos para um tubo zig-zag (10,0). Como o ponto P não está entre eles espera-se que este seja um tubo semicondutor. De fato, o cálculo de sua estrutura de faixas confirma a suposição, como se vê na figura 2.6 (a).

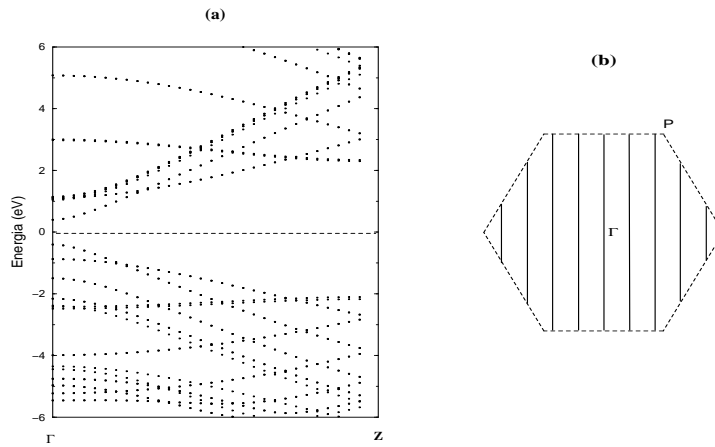


Figura 2.6: Estrutura de faixas para o nanotubo (10,0). Trata-se de um semicondutor, com gap direto no ponto  $\Gamma$  igual a 0.9 eV. A zona de Brillouin do grafite é indicada por linhas tracejadas e as linhas verticais indicam os vetores de onda permitidos para o nanotubo.

De maneira geral, tem-se a seguinte regra: tubos zig-zag serão metais se  $n - m = 3l$  ( $l$  é um inteiro qualquer), e semicondutores caso contrário. Neste último caso, o gap de energia é inversamente proporcional ao diâmetro [17, 18].

A análise feita até aqui baseou-se simplesmente na “dobra” da estrutura de faixas do

grafite. No entanto, quando o diâmetro torna-se muito pequeno, efeitos da curvatura na estrutura eletrônica passam a ser importantes. A acentuada curvatura de tubos estreitos leva a efeitos de hibridização que podem reduzir o gap dos tubos [19].

O estudo experimental das propriedades eletrônicas dos tubos pode ser feito usando um microscópio de varredura por tunelamento (STM)[17, 18]. Neste experimento, a corrente de tunelamento  $I$  entre a ponta do STM e a amostra é medida em função da tensão  $V$  aplicada. A condutância diferencial  $\frac{dI}{dV}$  é então obtida. Como esta grandeza é proporcional à densidade de estados, experimentos deste tipo permitem a determinação da estrutura eletrônica dos tubos. Os resultados obtidos confirmam amplamente as previsões teóricas. Devido às diferenças nas estruturas da densidade de estados de SWNT's semicondutores e metálicos, experimentos baseados em efeito Raman ressonante também permitem distinguir estes dois tipos de nanotubos [20].

### 2.3.2 Nanotubos como junções nanométricas

Como explicado na última seção, nanotubos de carbono podem ser metais ou semicondutores, dependendo do diâmetro e da quiralidade. Esta versatilidade em suas propriedades eletrônicas os fazem ter grande potencial de aplicação em nanotecnologia. Resultados teóricos e experimentais corroboram esta tese, mostrando que os nanotubos podem, por exemplo, formar junções metal/semicondutor ou semicondutor/semicondutor [21, 22]. Junções assim constituem elementos básicos para a construção de dispositivos eletrônicos.

Veja por exemplo a figura 2.7. Ela mostra que a introdução de um defeito na estrutura hexagonal do nanotubo é capaz de promover a junção de nanotubos de geometrias diferentes: abaixo temos um tubo zig-zag (8,0), semicondutor no limite de comprimento infinito, e acima um tubo (7,1), metálico. Um par pentágono-heptágono, mostrado em destaque na figura, é capaz de promover a união dos dois tubos.

A estrutura mostrada foi estudada teoricamente por L.Chico et al [21] através de cálculos

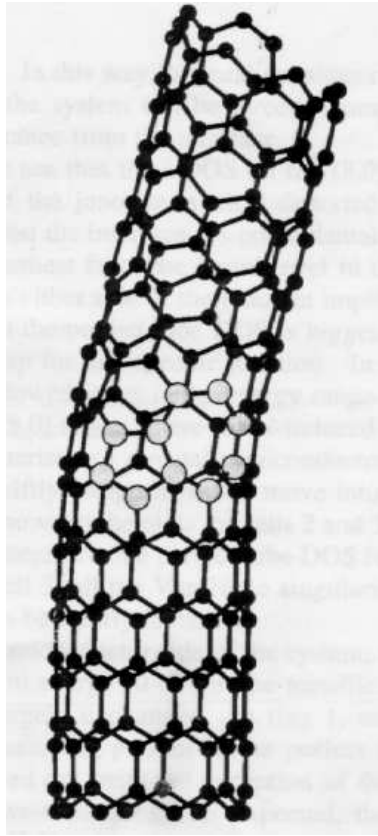


Figura 2.7: *Junção do tubo metálico (7,1) com o semicondutor (8,0) por meio da introdução de um defeito na rede hexagonal dos tubos. O defeito (par heptágono-pentágono) é mostrado em destaque na figura[21].*

baseados no formalismo tight-binding. Eles mostraram que ela realmente se comporta como uma junção metal/semicondutor: longe da interface, a densidade local de estados tem características de “bulk” e próximo à interface, no tubo semicondutor, estados eletrônicos aparecem no intervalo de energia correspondente ao gap deste tubo, como é usual em interfaces metal/semicondutor [23]. Experimentos baseados em microscopia por tunelamento de varredura confirmam estas previsões teóricas. Movendo a ponta do STM ao longo do comprimento do tubo, Collins et al [24] foram capazes de determinar suas propriedades eletrônicas locais. Observaram a existência de regiões nas quais havia mudanças abruptas na condutividade, efeito este que foi atribuído à existência de defeitos responsáveis pela alteração da densidade local de estados na região, em concordância com os resultados teóricos.

Uma aplicação destas junções é na construção de pontos quânticos. Pontos quânticos

[25] são sistemas nos quais os elétrons são confinados nas três dimensões, o que os leva a ocupar estados discretos. Normalmente, sistemas deste tipo são obtidos através de hetero-junções semicondutoras de dimensões nanométricas. A figura 2.8 mostra como obtê-los usando nanotubos [26]. Trata-se de uma junção do tipo (6,4)/(5,5)/(6,4) que corresponde a semicondutor/metal/semicondutor. Os cálculos mostram a existência de estados discretos localizados espacialmente no tubo (5,5), caracterizando esta região da junção como um ponto quântico. Espera-se que ligando contatos metálicos nesta junção e aplicando uma diferença de potencial ao longo de seu comprimento seja possível observar as interessantes propriedades de transporte elétrico que caracterizam os pontos quânticos, como, por exemplo, o comportamento oscilatório da condutividade em função da tensão aplicada. Mostra-se [25] que essas oscilações correspondem à adição de um único elétron ao gás confinado de elétrons, fazendo com que estruturas deste tipo sejam também chamadas de transistores de um único elétron.

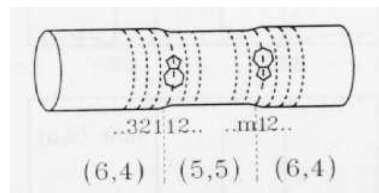


Figura 2.8: Um nanotubo metálico (5,5) colocado entre dois outros semicondutores do tipo (6,4). A parte metálica da junção comporta-se como um ponto quântico[26].

### 2.3.3 Nanotubos como emissores de elétrons

Outro local onde a estrutura eletrônica tem características próprias devido à presença de defeitos é a extremidade dos tubos. Ao final do crescimento, a inclusão de pentágonos nesta região aumenta a curvatura local da estrutura, formando capas hemisféricas que fecham os tubos. Estas pontas podem ser usadas para a emissão de elétrons. De Heer, Chatelâin e Ugarte [27] perceberam esta possibilidade e, submetendo uma rede de nanotubos orientados perpendicularmente a uma superfície a uma diferença de potencial,

foram capazes de observar este efeito. Posteriormente, resultados teóricos baseados na aproximação tight-binding e medidas de espectroscopia de varredura por tunelamento (STS) [28] confirmaram que a presença de pentágonos nas capas aumenta a densidade local de estados próxima à energia de Fermi. Estes resultados podem levar à utilização dos nanotubos como elementos formadores de telas de alta definição. Um protótipo deste tipo de aplicação foi construído recentemente [29].

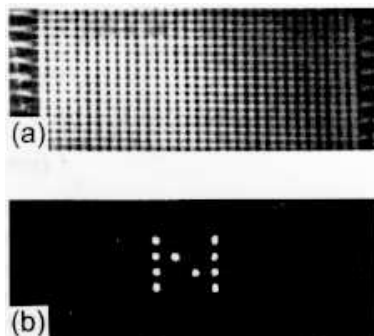


Figura 2.9: *Uma rede de nanotubos usada como tela de alta definição* [29].

## 2.4 Transporte elétrico em nanotubos de carbono

As reduzidas dimensões dos nanotubos sugerem que efeitos quânticos devam ser importantes na descrição de suas propriedades de transporte elétrico em baixas temperaturas. De fato, resultados experimentais mostram que a condutância de nanotubos é quantizada [30]. Além disso, quando ligados a dois eletrodos, os tubos se comportam como pontos quânticos, com o transporte se dando através de níveis discretos [31]. Nesta seção, vamos analisar estes experimentos com mais detalhes.

### 2.4.1 Nanotubos como condutores balísticos

A quantização da condutância está relacionada com o fenômeno de transporte balístico. Um condutor balístico é aquele cujo comprimento é menor que o livre caminho médio dos

portadores de carga. Neste caso, o fluxo eletrônico se dá sem espalhamento, e a dissipação por efeito Joule só ocorre nos contatos metálicos que conectam o condutor aos elementos macroscópicos do circuito. Mostra-se [32] que em uma situação deste tipo cada canal de condução disponível contribui para a condutância com um fator constante  $G_0$ . Desta forma, se nanotubos são mesmo condutores balísticos, espera-se que sua condutância seja constante e igual a  $2G_0$ , já que há duas faixas cruzando o nível de Fermi.

Uma experiência [30] capaz de mostrar a quantização da condutância em nanotubos é mostrada na figura 2.10.

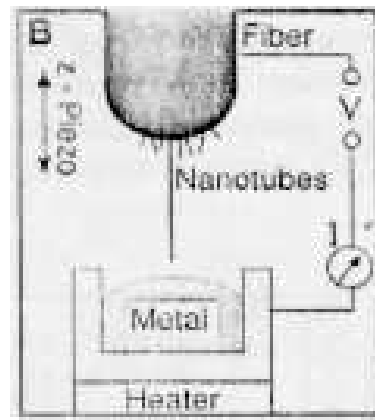


Figura 2.10: *Montagem do experimento capaz de medir a condutividade de nanotubos em função de seu comprimento.* [30].

O aparato experimental consiste em um feixe de nanotubos acoplados à ponta de um microscópio de varredura cujos controles permitem o movimento do sistema na direção vertical. Ao executar este movimento, os nanotubos mergulham em um recipiente contendo um metal líquido. Um contato elétrico é então estabelecido, fechando um circuito que permite a leitura da corrente. Dessa forma, o experimento permite medir a condutividade dos tubos em função de seu comprimento. O resultado obtido foi que a condutividade dos tubos é independente de seu comprimento, tendo um valor constante igual a  $G_0$ . Este resultado é inconsistente com o transporte clássico, no qual a condutividade deve ser inversamente proporcional ao comprimento do condutor [ $\sigma = (\rho \frac{L}{A})^{-1}$ ], e está de acordo com a idéia de que nanotubos são de fato condutores balísticos.

## 2.4.2 Nanotubos como transistores de um único elétron

Um outro experimento [31] feito para investigar as propriedades de transporte em nanotubos é mostrado na figura 2.11. Dois eletrodos são conectados a um SWNT. Uma tensão de

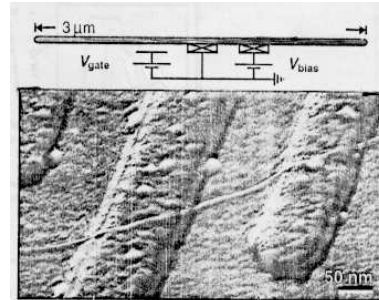


Figura 2.11: *Montagem experimental para medir as propriedades de transporte de um nanotubo. Um SWNT é colocado sobre dois eletrodos de metal e um terceiro eletrodo fornece a tensão de porta. Acima, é mostrado o circuito equivalente à montagem [31].*

porta  $V_G$ , aplicada em um terceiro eletrodo (parte esquerda superior da figura), é usada para mudar o potencial eletrostático do tubo. As medidas mostram que a condutância apresenta oscilações periódicas com a variação de  $V_G$ . Este comportamento oscilatório sugere que o nanotubo se comporta como um ponto quântico ou, de forma equivalente, o transporte elétrico é feito através de estados eletrônicos discretos. Já vimos que um ponto quântico pode ser obtido pela introdução de defeitos topológicos na rede hexagonal dos tubos. Por outro lado, no experimento que discutimos agora, a quantização da energia é causada pela presença de dois eletrodos ligados ao tubo. Os níveis de energia podem ter suas posições alteradas pela tensão  $V_G$ . O experimento é então explicado pelo tunelamento ressonante através de níveis discretos alinhados com a energia de Fermi dos eletrodos. Sempre que a tensão  $V_G$  for tal que este alinhamento ocorra, um pico na condutância é observado. Cada um desses picos corresponde, então, à passagem de um único elétron.

### 2.4.3 Nanotubos como transistores de efeito de campo

Na seção anterior, mostramos que um SWNT metálico ligado a dois eletrodos pode funcionar como um transistor a baixas temperaturas. A figura abaixo mostra a representação esquemática de uma montagem que emprega um nanotubo para obter um transistor que opera a temperatura ambiente [33]. Dois eletrodos de Pt são colocados em um substrato de  $\text{SiO}_2$  e sobre eles é disposto um nanotubo semiconductor. Uma tensão de porta é aplicada no substrato. As medidas feitas indicam que uma transição semiconductor/metal controlada pela tensão de porta pode ser obtida. A condutância pode ser modulada em até 6 ordens de magnitude com uma variação de 10V na tensão de porta. A montagem funciona, então, como um transistor de efeito de campo.

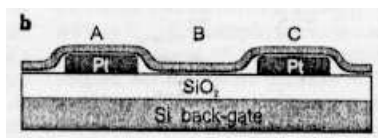


Figura 2.12: Um nanotubo como transistor de efeito de campo [33].

### 2.4.4 Outras medidas de transporte elétrico

Medidas de transporte em amostras contendo vários feixes de SWNT's também foram feitas [34]. Elas indicam que estes feixes conduzem como metais. Além disso, foi mostrado que a condutividade em feixes de SWNT's pode ser significativamente aumentada pela inclusão de dopantes, como K ou Br [35].

## 2.5 Propriedades mecânicas dos nanotubos

Tendo estudado as propriedades eletrônicas dos nanotubos, passamos ao estudo de suas propriedades mecânicas. Sabendo-se que outros compostos de carbono possuem propriedades



mecânicas bastante interessantes - o diamante é o elemento de maior dureza da natureza e o grafite tem alto módulo elástico planar - fica-se a imaginar qual será o comportamento dos nanotubos. Resultados teóricos e experimentais confirmam as expectativas, mostrando que os nanotubos são tão ou mais duros que o diamante e podem ser dobrados sem sofrer fraturas.

A dureza de um material é medida pelo módulo de Young. Sendo a força por unidade de área denominada *stress* e o alongamento por unidade de comprimento ( $\frac{\Delta l}{l}$ ) chamado de *strain*, define-se o módulo de Young como a razão  $\frac{stress}{strain}$  ou, de maneira equivalente [36]:

$$Y = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2}, \quad (2.2)$$

onde  $V_0$  é o volume de equilíbrio, e  $E$  é a energia do sistema submetido a um *strain*  $\epsilon$ .

Vários trabalhos teóricos [36, 37] são dedicados à determinação do módulo de Young de SWNT's, prevendo valores que variam desde 1.0 a 1.3 TPa. Um dos mais recentes [36], baseado no formalismo tight-binding, prevê também que o módulo de Young deve aumentar levemente com o aumento do diâmetro, dependência esta que é notada especialmente para diâmetros pequenos ( $< 10\text{\AA}$ ). Os valores teóricos obtidos estão de acordo com resultados experimentais. Medindo-se as amplitudes de vibrações térmicas dos nanotubos em um microscópio eletrônico de transmissão [38] obtém-se  $Y=1.8\text{TPa}$ . Outra técnica, mais precisa, faz uso da ponta de um microscópio de força atômica para aplicar forças nos tubos [39] e dá, como resultado médio,  $Y=1.3\text{TPa}$ .

O significado físico destes valores aparece quando se faz a comparação com outros compostos: o grafite tem um módulo de Young planar de 1.02 Tpa, e o diamante, composto mais duro da natureza, tem  $Y=1.063\text{ Tpa}$  [3]. Isto mostra que nanotubos de carbono podem ser tão ou mais duros que o diamante, o que abre a possibilidade de usá-los em aplicações relacionadas à engenharia nanométrica.

Paralelamente à alta dureza, a flexibilidade é outra característica marcante dos nanotubos.

Este t3pico ser3 apresentado com mais detalhes no cap3tulo 4, quando a estrutura eletr3nica de tubos dobrados ser3 estudada. Por hora, ficaremos com uma descri33o mais geral. Yakobson et al [40] mostraram que a mec3nica dos meios cont3nuos fornece uma descri33o satisfat3ria de nanotubos sujeitos a v3rios tipos de deforma33o, como dobras, compress3o axial e tor33o. Os mesmos autores, juntamente com Iijima [41], mostraram tamb3m que os tubos s3o altamente flex3veis, podendo ser dobrados em grandes 3ngulos sem a ocorr3ncia de fraturas. Estas propriedades aumentam ainda mais as possibilidades de aplica33o dos tubos na engenharia nanom3trica.

### 2.5.1 Nanotubos como pontas de microsc3pio

A resit3ncia e a flexibilidade nos nanotubos podem ser aproveitadas em t3cnicas usadas para investigar sistemas de dimens3es nanom3tricas, como, por exemplo, microscopia de varredura por tunelamento (“scanning tunneling microscopy”, STM) e microscopia de for3a at3mica (“atomic force microscopy”, AFM). Em ambas, informa33es sobre a superf3cie estudada s3o obtidas pela intera33o entre a ponta do microsc3pio e a amostra, seja pela medida da for3a resultante desta intera33o (AFM) ou pela medida da corrente de tunelamento gerada quando uma diferen3a de potencial 3 aplicada (STM).

Resultados experimentais e te3ricos mostram que os nanotubos s3o elementos ideais para ser utilizados como pontas de microsc3pio, apresentando vantagens em rela33o 3s pontas convencionais. Por um lado, resistem mais a choques com a amostra. Simula33es computacionais [43] mostram que os tubos deformam-se elasticamente quando projetados contra uma superf3cie n3o reativa, retornando 3 sua forma original quando afastados. Por outro lado, as pequenas dimens3es dos tubos (di3metros podem ser da ordem de 100 3) permitem a obten33o de uma resolu33o igual ou melhor que a obtida convencionalmente. A figura abaixo mostra um nanotubo usado como ponta de AFM, em um trabalho de Dai et al [42].

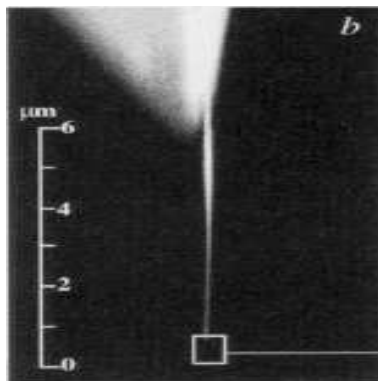


Figura 2.13: *Nanotubo como ponta de microscópio de força atômica [42].*

## 2.6 Interação com outras moléculas

A interação dos nanotubos com outras moléculas constitui um outro aspecto da física desses materiais que foi largamente estudado desde sua descoberta. Além do interesse científico intrínseco, há ainda a possibilidade de construção de fios quânticos de dimensões nanométricas, o que seria de grande relevância tecnológica.

Vários resultados experimentais mostram que, de fato, nanotubos podem atrair outros materiais para o seu interior, desde que suas extremidades fechadas tenham sido previamente removidas. Há relatos na literatura de nanotubos preenchidos com chumbo [44], nitrato de prata [45], hidrogênio [46], e vários outros compostos metálicos [47]. A remoção das capas normalmente é feita por oxidação [44, 45, 49] ou pela ação de ácidos [50]. Este assunto será explicado em mais detalhes no capítulo 5 desta tese, quando será estudado o processo de abertura dos tubos por oxidação.

## 2.7 Outros tipos de nanotubos e fulerenos

Finalmente, vale notar que o estudo de nanotubos e fulerenos não se restringe apenas àqueles formados unicamente por carbono. Outros compostos capazes de formar redes hexagonais são candidatos a formar nanotubos. Em particular, nanotubos de BN [51],  $BC_3$  e  $BC_2N$  [52] foram obtidos em experimentos baseados em arco voltaico. Fulerenos de BN

também foram observados [54] e investigados teoricamente [55]. Resultados teóricos [53] mostram que nanotubos de BN são semicondutores, com um gap de 5.5 eV, independente de fatores geométricos. Possuem um módulo de Young inferior ao de nanotubos de carbono, mas ainda assim de valor alto ( $\sim 0.9$  Tpa) [36]. Cálculos predizem também que nanotubos de  $BC_2$  devem comportar-se como “nano-bobinas” [56]. Este resultado é explicado em termos da condutividade anisotrópica da rede hexagonal de  $BC_2$ .

# Capítulo 3

## Metodologia

Fulerenos e nanotubos são também interessantes quando se considera a metodologia teórica empregada para estudá-los. Basicamente, o problema consiste em resolver a equação de Schroedinger para sistemas que podem ter centenas ou até milhares de elétrons. Tradicionalmente, o Hamiltoniano deve ser diagonalizado para a obtenção dos autovalores e autofunções, a partir dos quais todas as propriedades físicas são determinadas. No entanto, o custo computacional para tal operação cresce proporcionalmente ao cubo do número  $N$  de átomos do sistema ( $T_{cpu} = c_3 N^3$ ), tornando proibitivo o estudo de sistemas grandes.

Nos últimos dez anos, grande esforço tem sido dirigido para a busca de métodos capazes de determinar a estrutura eletrônica de sistemas grandes com um custo computacional proporcional ao seu tamanho ( $T_{cpu} = c_1 N$ ) [57, 69]. A obtenção de um método assim alargaria as fronteiras da física, tornando possível, por exemplo, a realização de simulações realistas em sistemas biológicos. Neste capítulo, descreveremos um método de primeiros princípios que contém, idealmente, essas características. Antes, porém, vamos discutir a teoria do funcional da densidade e a teoria de pseudo-potencial, que constituem a base sobre a qual o método é construído.

### 3.1 Introdução

As propriedades de um sistema quântico qualquer caracterizado pelo Hamiltoniano  $H$  são obtidas resolvendo-se a equação de Schroedinger:

$$H\Phi = E\Phi. \quad (3.1)$$

No caso de átomos, moléculas e sólidos, o Hamiltoniano pode ser escrito como [58]:

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M -\frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} - \sum_{a=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}, \quad (3.2)$$

onde os dois primeiros termos representam as energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, o terceiro e quarto termos representam as repulsões elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente, e o último termo corresponde à atração entre elétrons e núcleos. Usamos unidades atômicas, na qual a carga e a massa do elétron e a constante de Planck possuem valores unitários.

A primeira aproximação que fazemos é a aproximação de Born- Oppenheimer, responsável pela separação dos movimentos dos elétrons e dos núcleos. Basicamente, ela parte do princípio que os elétrons movem-se muito mais rápido do que os núcleos, de maneira que estes podem ser considerados fixos. Com isso, anula-se a energia cinética dos núcleos na equação (3.2) e a repulsão núcleo-núcleo torna-se uma constante. O Hamiltoniano resultante é o Hamiltoniano eletrônico, dado por:

$$H_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (3.3)$$

A função de onda eletrônica, solução da equação de Schroedinger para este Hamiltoniano, depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas

nucleares:

$$\Phi_{elec} = \Phi_{elec}[\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\}] \quad (3.4)$$

É possível mostrar [58] que a energia total, dada por:

$$\epsilon_{tot} = \epsilon_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}, \quad (3.5)$$

onde  $\epsilon_{elec}$  é a energia total eletrônica, fornece um potencial para o movimento nuclear.

Existem basicamente duas maneiras para descrever a função de onda de uma molécula. Uma delas, chamada teoria da ligação de valência, faz uso dos orbitais atômicos e interpreta a ligação química como decorrente de uma sobreposição destes orbitais localizados. A teoria do orbital molecular, por outro lado, descreve os elétrons através de orbitais estendidos por toda a molécula, os orbitais moleculares. É nesta segunda interpretação que vamos fixar nossa atenção.

A busca dos orbitais moleculares é feita dentro do formalismo de partícula independente, que assume que cada elétron move-se independentemente em um potencial efetivo no qual é incluído o efeito dos demais elétrons. O problema de encontrar a solução  $\Phi$  para uma equação de  $N$  elétrons divide-se, assim, na busca de um conjunto de soluções  $\{\psi_i\}$  para  $N$  equações de um elétron. A maneira de formar a função de onda total a partir dos orbitais independentes é fornecida pelo postulado da simetrização, que afirma, para o caso de férmions, que a função deve ser anti-simétrica por uma troca de índices nas partículas, ou seja, deve ser descrita por um determinante, chamado determinante de Slater. Na verdade, levando em conta estados excitados, temos um número infinito de determinantes que formam uma base completa para a expansão da função de onda total:

$$|\Phi\rangle = C_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ra} C_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b,r<c} C_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots, \quad (3.6)$$

onde  $|\Psi_0\rangle$  é o determinante de Slater do estado fundamental construído a partir do conjunto de estados de um elétron:

$$|\Psi_0\rangle = \det \begin{pmatrix} \psi_i(1) & \psi_j(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_i(2) & \psi_j(2) & \dots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_i(N) & \psi_j(N) & \dots & \psi_N(N) \end{pmatrix}, \quad (3.7)$$

e  $|\Psi_a^r\rangle$  é o determinante excitado, no qual o orbital ocupado  $\psi_a$  foi substituído pelo orbital virtual  $\psi_r$ .

## 3.2 O Método Hartree-Fock

Para que o problema possa ser tratado numericamente, a série infinita (3.6) deve ser truncada em algum termo. A aproximação de Hartree-Fock[58] consiste em usar apenas o primeiro determinante da série, descrevendo a função de onda total pela equação (3.7).

Para se obter os orbitais  $\psi_i$ , aplica-se o princípio variacional: a energia total  $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$  é minimizada através de variações dos orbitais  $\psi_i$  com a restrição de que se mantenha a ortogonalidade entre eles. Chega-se, assim, à equação de Fock:

$$f_a |\psi_a\rangle = \epsilon_a |\psi_a\rangle. \quad (3.8)$$

O operador de Fock,  $f_a$ , representa o Hamiltoniano efetivo para a descrição do elétron independente. Nele, estão presentes a energia cinética do elétron e a atração dos núcleos sobre ele. Ainda há dois outros termos que representam a interação deste elétron com os demais. Um deles é o potencial de *exchange*, responsável por manter afastados espacialmente elétrons de mesmo spin. Este é um efeito quântico decorrente da utilização de uma função de onda anti-simétrica no cálculo eletrônico, e que é levado em conta de maneira exata no formalismo Hartree-Fock. O termo restante é o potencial de Coulomb, que leva em



conta de maneira média a repulsão coulombiana entre o elétron descrito pela função  $\psi_a$  e os demais elétrons. Ele é dado por:

$$v_a^{coul}(1) = \sum_{b \neq a} e^2 \int \frac{|\psi_b(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2. \quad (3.9)$$

Este potencial médio torna possível a separação do problema em  $N$  problemas independentes. No entanto, perde-se o efeito de correlação entre elétrons, já que o potencial coulombiano exato visto por um elétron varia quando os outros se movem.

### 3.3 Teoria do funcional da densidade

Vimos na aproximação de Hartree-Fock que a equação de Schroedinger para um sistema de  $N$  elétrons interagentes se dividia em  $N$  equações, cada uma descrevendo o movimento de um elétron independente em um potencial efetivo. Efeitos de exchange eram tratados de maneira exata, pois o postulado de simetrização era satisfeito através do uso de um determinante de Slater para descrever o sistema. No entanto, o método não incluía efeitos de correlação devido ao truncamento da expansão da função de onda no primeiro determinante.

A teoria do funcional da densidade foi proposta por Hohenberg, Kohn e Sham[59, 60, 61] com o objetivo de incluir de maneira formalmente exata os efeitos de exchange e correlação em um sistema de partículas interagentes, mantendo o formalismo de partícula independente.

O método se baseia em um teorema [59] que estabelece que a energia do estado fundamental de um sistema é um funcional único da densidade eletrônica  $n(\vec{r})$ . Com isso, pode-se estabelecer um princípio variacional para o funcional energia  $E[n]$ , segundo o qual o mínimo de  $E[n]$  ocorre para o correto valor de  $n(\vec{r})$  para um sistema com um número fixo de partículas.

Dentro do formalismo de partícula independente, o funcional energia pode ser escrito exatamente como:

$$E[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})\vec{d}r + T[n] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')\vec{d}r\vec{d}r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[n], \quad (3.10)$$

onde  $v(\vec{r})$  é o potencial externo, o terceiro termo representa a interação coulombiana de Hartree, o último termo é o funcional de exchange-correlação e  $T[n]$  é a energia cinética de um sistema fictício de partículas não interagentes, dada por:

$$T[n] = - \int \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r}) \frac{\nabla^2}{2} \psi_i(\vec{r}) \vec{d}r. \quad (3.11)$$

Para que o funcional  $E[n]$  seja realmente exato, a auto-energia presente no termo de Hartree e a diferença entre a energia cinética real e  $T[n]$  devem ser levados em conta na escolha do funcional  $E_{xc}[n]$ . A densidade eletrônica  $n(\vec{r})$  é dada por:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}). \quad (3.12)$$

Para obtermos as equações que descrevem o estado fundamental do sistema, aplicamos o princípio variacional descrito, minimizando a energia com a restrição de manter fixo o número de partículas. Ou seja, precisamos resolver  $\frac{\delta E[n]}{\delta n} = 0$  com a restrição  $\int n(\vec{r})\vec{d}r = N$ . O problema é equivalente a encontrar o extremo do funcional de Lagrange  $L[n]$ , definido, com a introdução dos multiplicadores de Lagrange  $\epsilon_i$ , por:

$$L[n] = E[n] - \epsilon_i \left( \int n(\vec{r})\vec{d}r - N \right). \quad (3.13)$$

Fazendo  $\frac{\delta L[n]}{\delta n} = 0$  com  $E[n]$  dado pela eq. (3.10), obtemos:<sup>1</sup>

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \vec{d}r' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (3.14)$$

---

<sup>1</sup>Para fazer isto, lembramos que se um funcional  $F[n]$  é dado por:  $F[n] = \int f(n(\vec{r}))\vec{d}r$ , então sua derivada funcional é:  $\frac{\delta F}{\delta n}|_{r_0} = \frac{df}{dn}|_{r_0}$ .

Usamos também:  $\frac{\delta T[n]}{\delta n} = \frac{\delta T}{\delta \psi_i^*} \frac{\delta \psi_i^*}{\delta n} = -\frac{1}{\psi_i} \frac{\nabla^2}{2} \psi_i$ .

A equação acima, usualmente chamada equação de Kohn-Sham, deve ser resolvida auto-consistentemente. Parte-se de uma densidade inicial, obtém-se o Hamiltoniano de Kohn-Sham (KS), que é diagonalizado para a obtenção dos autovalores e autovetores, uma nova densidade eletrônica é obtida, e o processo continua até que a convergência seja alcançada.

### 3.4 O Funcional de *exchange-correlação*

A aproximação local é largamente usada para a determinação do funcional de exchange-correlação. Nela, assume-se que a energia de exchange-correlação por elétron no ponto  $\vec{r}$ ,  $\epsilon_{xc}(\vec{r})$ , é igual à energia de exchange-correlação por elétron em um gás homogêneo de elétrons que tenha a mesma densidade  $n(\vec{r})$  em  $\vec{r}$ :

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int \epsilon_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r}. \quad (3.15)$$

Obviamente, a expressão acima é exata para um gás uniforme de elétrons, e é uma boa aproximação para sistemas nos quais a densidade varia lentamente. A aproximação consiste em ignorar correções à energia de exchange-correlação em um ponto  $\vec{r}$  devido a inhomogeneidades da densidade eletrônica em pontos vizinhos a  $\vec{r}$ .

Através da expressão acima para  $E_{xc}[n]$ , temos que:

$$\frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} = \frac{d}{dn}(\epsilon_{xc}(n)n(\vec{r})), \quad (3.16)$$

e a equação (3.14) torna-se:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}' + \mu_{xc}(n(\vec{r}))\right]\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}), \quad (3.17)$$

onde definimos:

$$\mu_{xc}(n(\vec{r})) = \frac{d}{dn}(\epsilon_{xc}(n)n(\vec{r})). \quad (3.18)$$

A energia de exchange-correlação por elétron,  $\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))$ , é obtida a partir de cálculos Monte Carlo[62] em um volume finito com condições de contorno periódicas, e a energia por elétron é extrapolada para um volume infinito.

Manipulando as equações (3.10) (3.14) e usando a equação (3.18), obtemos uma expressão para a energia total eletrônica:

$$E_t = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int n(\vec{r})[\epsilon_{xc}(n(\vec{r})) - \mu_{xc}(n(\vec{r}))]d\vec{r}. \quad (3.19)$$

Pode-se melhorar a aproximação local se substituimos  $\epsilon_{xc}n(\vec{r})$  na equação (3.15) por um função que dependa não só de  $n(\vec{r})$  mas também de  $\vec{\nabla}n$ :

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n, \vec{\nabla}n)d\vec{r}. \quad (3.20)$$

Esta é a chamada aproximação do gradiente generalizado(GGA). A função  $f(n, \vec{\nabla}n)$  é escolhida[63] a partir de um “ansatz” feito através da análise do comportamento da energia  $\epsilon_{xc}$  em situações particulares.

### 3.5 A Teoria de pseudo-potencial

Um grande problema dos métodos *ab initio* estudados é o custo computacional necessário para aplicá-los a sistemas grandes. Daqui em diante, estudaremos uma série de aproximações e técnicas que visam tornar estes métodos aplicáveis a sistemas maiores, a começar pela teoria de pseudo-potencial[64, 65, 66, 67].

A teoria de pseudo-potencial foi desenvolvida para simplificar cálculos de estrutura eletrônica. Sua base física reside no fato de que os elétrons mais internos dos átomos são quimicamente inertes, não participam na formação de ligações químicas e as funções de onda que os

representam praticamente não se alteram quando o átomo é colocado em outro ambiente químico. A idéia, então, é substituir o forte potencial iônico e os elétrons de caroço por um pseudo-potencial agindo em pseudo-funções de onda de valência.

A característica importante que estes pseudo-potenciais devem ter é a transferabilidade, de maneira que um pseudo-potencial calculado para um determinado átomo possa ser usado quando este átomo estiver em diferentes ambientes. Isto é conseguido impondo-se duas condições aos pseudo-potenciais, que asseguram que as propriedades de espalhamento das pseudo-funções de onda e das funções de onda reais sejam idênticas. As condições são:

- os autovalores de valência reais e os pseudo-autovalores devem ser equivalentes:

$$\epsilon_l^{ps} = \epsilon_l^{real}; \quad (3.21)$$

- as pseudo-funções de valência normalizadas devem ser iguais às funções de onda reais para  $r > r_{core}$ :

$$\psi_l^{ps}(r) = \psi_l^{real}(r), \quad r > r_{core} \quad (3.22)$$

Como conseqüência da segunda condição, fica assegurada a conservação da norma, ou seja, as integrais de 0 a  $r$  da densidade de carga real e da pseudo-densidade de carga concordam para  $r > r_c$ :

$$\int_0^r |\psi^{ps}(r)|^2 dr = \int_0^r |\psi^{real}(r)|^2 dr, \quad r > r_{core}. \quad (3.23)$$

Na teoria de espalhamento, mostra-se que o efeito do potencial na função de onda é o de mudar a fase da onda incidente e, além disso, essa mudança de fase é relacionada com a derivada logarítmica da função de onda. Desta maneira, a identidade abaixo mostra que se a pseudo-função de onda satisfaz a condição (3.22), então o pseudopotencial reproduz o comportamento das propriedades de espalhamento em função da energia, até primeira ordem na energia:

$$2\pi[(r\psi)^2 \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln\psi]_R = 4\pi \int_0^R |\psi|^2(r) dr \quad (3.24)$$

Como o espalhamento depende do momento angular, vamos ter um pseudopotencial para cada valor de  $l$ . Além disso, a lei de Gauss garante que o potencial eletrostático produzido fora de  $r_c$  é idêntico para as distribuições de carga real e pseudo.

A primeira etapa na construção do pseudopotencial de um dado átomo é o cálculo atômico *ab initio*. Para isso, resolve-se auto-consistentemente a equação de Dirac com o potencial dado pela teoria da densidade local e uma dada expressão para a energia de *exchange*- correlação, obtendo-se o potencial auto-consistente  $V(r)$ , as autofunções  $G_k(r)$  e os respectivos autovalores.

As pseudo-funções de onda são construídas introduzindo-se parâmetros no potencial que serão ajustados de tal maneira que as condições 3.21 e 3.22 sejam satisfeitas. O pseudo-potencial é então obtido através da inversão da equação de Kohn-Sham:

$$V^{ps}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{2}{2r\psi_{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2}(r\psi_{ps}(r)). \quad (3.25)$$

Pela expressão acima, vemos que os parâmetros introduzidos nas pseudo-funções de onda devem ser tais que estas funções não apresentem nós e que se comportem como  $r^l$  perto da origem, evitando assim o aparecimento de singularidades no pseudo-potencial.

A blindagem dos elétrons de valência deve ser removida a fim de se melhorar a transferabilidade do pseudo-potencial. Subtraindo de  $V^{ps}$  a contribuição da densidade de carga de valência,  $\rho^v$ , para o potencial de Hartree e para o potencial de *exchange*-correlação, obtemos o pseudo-potencial iônico, dado por:

$$V_{ion}(\vec{r}) = V^{ps}(\vec{r}) - \int \frac{\rho^v(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \frac{\delta E_{xc}[\rho^v]}{\delta \rho^v}. \quad (3.26)$$

Feito isso, o pseudo-potencial iônico é dividido em uma parte local, coulombiana de longo alcance e independente de  $l$ , e uma parte não local, de curto alcance e dependente de  $l$ :

$$V_{ion}(\vec{r}) = V_{ion,local}(\vec{r}) + \sum_l V_{nl,l}|l\rangle.\langle l|. \quad (3.27)$$

Os elementos de matriz do termo não local são dados por integrais de três centros. A introdução dos projetores de Kleinmann-Bylander [67] transformam a integral de três centros em integrais de dois centros, reduzindo o número de integrais a calcular. Usando estes projetores, o termo não local passa a ser:

$$V_{nl,l(\vec{r})}^{KB} = \frac{|V_{nl,l}(\vec{r})\Phi_l^{PP,0}(\vec{r})\rangle\langle\Phi_l^{PP,0}(\vec{r})V_{nl,l}(\vec{r})|}{\langle\Phi_l^{PP,0}(\vec{r})|V_{nl,l}(\vec{r})|\Phi_l^{PP,0}(\vec{r})\rangle}, \quad (3.28)$$

onde  $V_{nl,l}$  é o termo não local da equação (3.27), e  $\Phi_l^{PP,0}(\vec{r})$  é a pseudo-função de onda para a qual  $V_{nl}$  foi calculado.

Na figura abaixo, ilustramos as pseudo-funções de onda obtidas para os orbitais  $l=0,1$  do carbono, e as comparamos com as funções de onda reais.

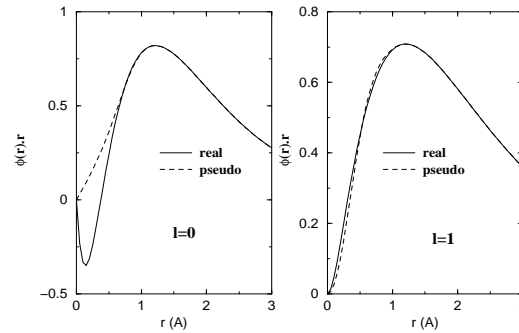


Figura 3.1: Pseudo-funções de onda para o carbono (linhas tracejadas) para os orbitais  $l=0,1$ . As funções de onda reais também são mostradas (linha cheia). O raio de corte vale  $1.25 \text{ \AA}$ . As funções foram geradas usando-se o programa SIESTA.

### 3.6 Funcional da densidade - Método Ordem N

Nas duas últimas seções, vimos a teoria do funcional da densidade e a aproximação de pseudo-potencial. Dentro deste esquema teórico, o problema original descrito pela equação (3.1) é equivalente à solução auto-consistente das equações de Kohn-Sham:

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + \sum_l [V_{ion}(\vec{r} - \vec{R}_l) + V_{nl}(\vec{r} - \vec{R}_l)] + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \mu_{xc}(n(\vec{r})) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (3.29)$$

onde  $n(\vec{r}) = 2 \sum_{oc} |\psi_i(\vec{r})|^2$  e todos os outros termos foram definidos previamente. Nosso objetivo agora consiste em, dada uma base na qual serão expandidos os auto-estados  $\psi_i$ , encontrar os elementos de matriz do Hamiltoniano e a energia do estado fundamental de maneira que todo o processo escale linearmente com o tamanho do sistema. Seguiremos, para tal, o formalismo desenvolvido nas referências [68, 69, 70]

O primeiro passo é a escolha da base. A base utilizada será formada por pseudo orbitais de valência, obtidos, como vimos anteriormente, na aproximação de pseudo-potencial. O longo alcance destas funções implica na existência de elementos de matriz não nulos entre um átomo e um número elevado de vizinhos. Para contornar este problema, impõe-se a condição de que os pseudo orbitais atômicos tenham curto alcance, sendo nulos para distâncias maiores que um raio de corte  $r_c$ :

$$\phi(\vec{r})|_{r=r_c} = 0. \quad (3.30)$$

Esse raio de corte deve ser bem maior que o raio do pico mais externo da função de onda atômica, de maneira que os pseudo orbitais truncados em  $r_c$  não sejam muito diferentes dos pseudo orbitais originais na região da ligação.

Em termos da base escolhida, os estados  $|\psi_i\rangle$  que definem o estado fundamental do sistema



podem ser expandidos como se segue:

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mu} C_{i\mu} |\phi_{\mu}\rangle. \quad (3.31)$$

Conhecida a base, passa-se à discussão dos elementos de matriz do Hamiltoniano.

Primeiramente, devemos reescrever o Hamiltoniano de maneira que todos os seus termos sejam de curto alcance, pois isso diminui o número de vizinhos que precisam ser levados em conta ao se calcular os elementos de matriz. Para isso, reescrevemos a densidade eletrônica como:

$$n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \delta n(\vec{r}), \quad (3.32)$$

onde  $n_0(\vec{r})$  é uma densidade de referência, escolhida como sendo a soma das densidades atômicas de valência:

$$n_0(\vec{r}) = \sum_i n_i^{NA}(\vec{r} - \vec{R}_i), \quad (3.33)$$

e  $\delta n(\vec{r})$  é a diferença entre a densidade real e a densidade de referência, de forma que não se perde em generalidade ao se fazer a separação acima. Podemos, então, reescrever o Hamiltoniano como:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \sum_i V_{NA}(\vec{r} - \vec{R}_i) + \sum_i V_{NL}(\vec{r} - \vec{R}_i) + V_{XC}(\vec{r}) + V_H^{\delta}(\vec{r}), \quad (3.34)$$

onde o potencial de Hartree foi decomposto em dois termos:

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\delta n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \sum_i \int \frac{n_i^{NA}(\vec{r}' - \vec{R}_i)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = V_H^{\delta} + \sum_i V_{Hi}^0, \quad (3.35)$$

e onde definimos o potencial do átomo neutro que, como veremos adiante, é de curto alcance

$$V_{NA}(\vec{r} - \vec{R}_i) = V_{ion}(\vec{r} - \vec{R}_i) + V_{Hi}^0. \quad (3.36)$$

Com exceção dos termos  $V_H^\delta(\vec{r})$  e  $V_{xc}(\vec{r})$ , os demais termos do Hamiltoniano não dependem da densidade de carga, só dependendo da posição relativa dos átomos. Por isso, seus elementos de matriz podem ser calculados previamente e armazenados em tabelas. Esses elementos de matriz consistem em integrais de dois centros, como a energia cinética  $\langle \phi_\mu | \frac{p^2}{2m} | \phi_\nu \rangle$  e a matriz de overlap  $S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle$ , e integrais de três centros, como  $\langle \phi_\mu | V_{NL}(\vec{r} - \vec{R}_i) | \phi_\nu \rangle$  e  $\langle \phi_\mu | V_{NA}(\vec{r} - \vec{R}_i) | \phi_\nu \rangle$ .

Vamos começar pelos elementos de matriz da energia cinética. Podemos escrevê-lo como:

$$T_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu^{PAO} | \frac{p^2}{2m} | \phi_\nu^{PAO}(\vec{r} - d\vec{z}) \rangle, \quad (3.37)$$

onde assumimos que os dois orbitais atômicos estão centrados em átomos separados por uma distância  $d$  na direção  $\vec{z}$ . Pela definição da base, a integral acima é nula para átomos separados por uma distância  $d \geq 2r_c$ . Considerações análogas se aplicam ao caso da matriz de overlap  $S_{\mu\nu}$ .

Estudamos agora as integrais de três centros, começando pelo termo  $V_{NA}$ . A definição de  $V_{NA}$  é conveniente para o cálculo de seus elementos de matriz, uma vez que o termo coulombiano repulsivo cancela o potencial atrativo da pseudo carga nuclear para  $r > r_c$ , fazendo com que  $V_{NA}$  seja de curto alcance. Desta maneira, a integral:

$$\langle \phi(\vec{r} - \vec{r}_1) | V_{NA}(\vec{r} - \vec{r}_3) | \phi(\vec{r} - \vec{r}_2) \rangle, \quad (3.38)$$

é zero, a não ser que as três condições abaixo sejam satisfeitas simultaneamente:

$$|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| < 2r_c; \quad (3.39)$$

$$|\vec{r}_2 - \vec{r}_3| < 2r_c; \quad (3.40)$$

$$|\vec{r}_1 - \vec{r}_3| < 2r_c. \quad (3.41)$$

Falta agora estudar os termos do Hamiltoniano que dependem da densidade eletrônica auto-consistente, a saber, o potencial de Hartree  $V_H^\delta$  criado pela densidade de carga  $\delta n$ , e o potencial de *exchange*-correlação  $V_{XC}[n(\vec{r})]$ . Primeiramente, a densidade eletrônica é obtida a partir das equações de KS e é dividida em  $n_0$  e  $\delta n$ . A solução da equação de Poisson para a densidade  $\delta n(\vec{r})$  fornece o potencial de Hartree  $V_H^\delta$ . O potencial de *exchange*-correlação pode ser obtido de maneira trivial conhecida a sua forma funcional. Deste modo, conhecemos  $V_H^\delta$  e  $V_{XC}$  em uma rede regular no espaço real, e a tarefa de calcular seus elementos de matriz fica bastante simplificada, pois basta aplicar métodos convencionais de integração numérica. É importante observar que a equação de Poisson é resolvida no espaço recíproco, onde sua forma é mais simples:

$$V(k) = \frac{4\pi}{k^2} \rho(k), \quad (3.42)$$

onde  $V(\vec{k})$  e  $\rho(\vec{k})$  são as transformadas de Fourier de  $V(\vec{r})$  e  $\rho(\vec{r})$  respectivamente. As transformadas direta e inversa são feitas através da técnica de transformada rápida de Fourier (FFT) que escala com o tamanho do sistema como  $N \ln N$ . Como esta é uma etapa rápida no processo auto-consistente, este fato não compromete a relação linear entre o tempo de cálculo e o tamanho do sistema.

### 3.7 O Cálculo da energia total

Como vimos, a energia total, dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade, é dada pela equação:

$$E_{tot} = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int n(\vec{r})[\epsilon_{xc}(n(\vec{r})) - \mu_{xc}(n(\vec{r}))]d\vec{r} + \left[ \frac{1}{2} \sum_{ll'} \frac{Z_l Z_{l'}}{|\vec{R} - \vec{R}'|} \right]. \quad (3.43)$$

O último termo desta equação envolve interações de longo alcance e, novamente, precisamos evitar seu cálculo direto. Fazemos isso somando e subtraindo a energia eletrostática da

densidade de referência  $n_0(\vec{r})$ :

$$E_{tot} = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int n(\vec{r})[\epsilon_{xc}(n(\vec{r})) - \mu_{xc}(n(\vec{r}))]d\vec{r} \\ + \frac{1}{2} \int V_H^0 n_0(\vec{r})d\vec{r} + \left[ \frac{1}{2} \sum_{l,l'} \frac{Z_l Z_{l'}}{|\vec{R} - \vec{R}'|} - \frac{1}{2} \int V_H^0 n_0(\vec{r})d\vec{r} \right] \quad (3.44)$$

O termo entre colchetes é de curto alcance, sendo portanto apropriado ao nosso interesse de obter um algoritmo ordem N.

### 3.8 Teorema de Hellman-Feynman e o cálculo das forças.

O teorema de Hellman-Feynman é enunciado da seguinte maneira. Seja  $H(\lambda)$  um operador Hermitiano que depende de um parâmetro  $\lambda$ , e seja  $|\psi(\lambda)\rangle$  uma autofunção normalizada de  $H(\lambda)$  com autovalor  $E(\lambda)$ . Então:

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \langle \psi(\lambda) | \frac{d}{d\lambda} H(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle. \quad (3.45)$$

A prova deste teorema pode ser encontrada na referência [75].

Vamos agora aplicar o teorema para encontrar as forças nos núcleos. Lembramos que a energia total fornece um potencial para o movimento nuclear. Logo, a força em um dado núcleo  $i$  vale  $\vec{F}_i = -\vec{\nabla} E$ . Agora, seja  $\lambda$  uma das coordenadas no núcleo  $i$ . Então, a força neste núcleo na direção desta coordenada é:

$$F_\lambda = -\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda}. \quad (3.46)$$

Aplicando o teorema de Hellmann-Feynman, obtemos:

$$F(\lambda) = -\langle \psi(\lambda) | \frac{d}{d\lambda} H(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle. \quad (3.47)$$

O cálculo das forças envolve, assim, a avaliação de elementos de matriz da derivada do Hamiltoniano. Como as funções de base são centradas nos átomos, deveríamos ter um outro termo na equação acima, correspondente à derivada dos membros da base em relação à posição dos íons. Esta é a chamada correção de Pulay. No nosso caso, as forças são calculadas diretamente da equação (3.46), a partir do gradiente da energia total. Seu cálculo envolve, portanto, a avaliação de derivadas dos elementos de matriz, e não elementos de matriz de derivadas. A correção de Pulay é, então, automaticamente levada em conta.

### 3.9 O Funcional de ordem-N

Como vimos, no formalismo de funcional densidade podemos escrever o funcional energia de  $N/2$  orbitais  $\psi_i$  como:

$$E[\{\psi\}] = 2 \sum_i^{N/2} \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle + F[\rho], \quad (3.48)$$

onde  $\rho(r) = 2 \sum_i^{N/2} \psi_i^*(r) \psi_i(r)$  e  $F[\rho]$  é a soma dos potenciais de Hartree, *exchange*-correlação e o potencial externo. O método padrão para resolver o problema consiste em diagonalizar o Hamiltoniano de Kohn-Sham. Este método, porém, nos leva a um tempo de cálculo que escala com o número de átomos como  $N^3$ . Alternativamente, poderíamos tentar uma minimização direta do funcional acima. O problema agora é que teríamos de

impor a ortogonalidade dos orbitais  $|\psi_i\rangle$  em cada passo da minimização, o que nos levaria novamente à relação  $t \propto N^3$ .

O problema da obtenção de um método de primeiros princípios de ordem  $N$ , em linhas gerais, tem sido atacado através da busca de um funcional alternativo [71, 72, 73, 74],  $\tilde{E}$ , cujo mínimo coincida com o mínimo de  $E[\psi]$ , mas que possa ser minimizado sem a restrição de ortogonalidade sobre as funções  $\psi(r)$ , que tenderiam naturalmente à ortogonalidade durante o processo de minimização.

Vamos tentar construir um funcional deste tipo. Como queremos evitar a ortogonalização dos orbitais, vamos escrever o funcional energia em uma forma mais geral, válida para um conjunto  $\{\chi\}$  de orbitais não ortogonais:

$$E[S^{-1}, \{\chi\}] = 2 \sum_i^{N/2} S_{ij}^{-1} \langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_j \rangle + F[\rho], \quad (3.49)$$

onde agora  $\rho(r) = 2 \sum_{i,j}^{N/2} S_{ij}^{-1} \chi_j(r) \chi_i(r)$ . Este funcional pode ser obtido diretamente a partir de  $E[\psi]$ , lembrando que os conjuntos  $\{\psi\}$  e  $\{\chi\}$  são relacionados por:

$$\psi_i(r) = \sum_j S_{ij}^{-\frac{1}{2}} \chi_j(r). \quad (3.50)$$

Portanto,  $E[\psi] = E[S^{-\frac{1}{2}} \chi] = E[S^{-1}, \{\chi\}]$  e, obviamente:

$$E_0 = \min E[\psi] = \min E[S^{-1}, \{\chi\}]. \quad (3.51)$$

Obtivemos, então, um funcional que pode ser minimizado sem restrições e que nos leva ao mínimo desejado.

No entanto, a inversão de matriz é computacionalmente cara, sendo que o número de operações requeridas para seu cálculo é proporcional ao cubo do tamanho da matriz. Para superar esta dificuldade, Mauri et al [71] propuseram um outro funcional, obtido a partir do primeiro pela substituição de  $S^{-1}$  pelos primeiros termos de sua expansão em

série, e pela inclusão de um termo dependente de um parâmetro  $\eta$ , que tem como função controlar a quantidade de carga total:

$$E[Q, \{\chi\}] = 2 \sum_{i,j}^{N/2} Q_{ij} \langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_j \rangle + F[\tilde{\rho}] + \eta(N - \int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r}), \quad (3.52)$$

onde

$$Q = \sum_n (I - S)^n \approx I + I - S = 2I - S, \quad (3.53)$$

e

$$\tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i,j}^{N/2} Q_{ij} \phi_j(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}). \quad (3.54)$$

O parâmetro  $\eta$  deve ser maior que o mais alto autovalor do Hamiltoniano.

Pode-se mostrar [71] que  $E[Q, \{\chi\}] \geq E[S^{-1}, \{\chi\}]$ . A igualdade ocorre quando  $Q_{ij} = S_{ij} = \delta_{ij}$ . Ora, neste caso o funcional  $E[Q, \{\chi\}]$  coincide com o funcional energia total de Kohn-Sham, e temos o resultado desejado:

$$\min E[\{\psi\}] = \min E[S^{-1}, \{\chi\}] = \min E[Q, \{\chi\}] = E_0. \quad (3.55)$$

O uso de funções localizadas [69, 72, 74] é o último passo para se obter um algoritmo ordem  $N$ . Pela equação (3.31), as  $N$  funções de um elétron que descrevem o estado do sistema são expandidas em termos das funções de base como:

$$|\chi_i\rangle = \sum_{\mu} C_{i\mu} |\phi_{\mu}\rangle \quad (3.56)$$

No funcional definido anteriormente, precisamos usar os elementos de matriz  $H_{ij}$  e  $S_{ij}$ , definidos em termos da expansão acima como:

$$H_{ij} = \langle \chi_i | H | \chi_j \rangle = \sum_{\mu, \nu=1} C_{\mu i} h_{\mu\nu} C_{\nu j}; \quad (3.57)$$

$$S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \sum_{\mu, \nu=1} C_{\mu i} s_{\mu\nu} C_{\nu j}, \quad (3.58)$$

onde  $h_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | H | \phi_\nu \rangle$  e  $s_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle$  são os elementos de matriz nas funções de base, cujo cálculo, como mostrado na seção anterior, leva a um tempo de computação que escala linearmente com o tamanho do sistema.

Definimos agora um raio de localização  $R_c$ , de maneira que cada estado  $|\chi_i\rangle$  seja expandido somente em termos de funções de base que estejam dentro da região determinada por este raio. Desta maneira, o número de funções de onda que interagem com um estado particular não depende do tamanho do sistema e, sendo assim, o número de elementos de matriz  $H_{ij}$  e  $S_{ij}$  varia linearmente com o tamanho do sistema.

A localização dos estados  $|\chi_i\rangle$  cria uma dificuldade adicional na minimização do funcional  $E[Q, \{\chi\}]$  devido ao aparecimento de vários mínimos locais. Observa-se que o problema pode ser resolvido se o funcional for generalizado de maneira a depender de um número maior de orbitais. Desta forma, o novo funcional é definido por:

$$\tilde{E}[Q, \{\chi\}] = 2 \sum_{i,j}^M Q_{ij}^{-1} \langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_j \rangle + F[\tilde{\rho}] + \eta(N - \int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r}), \quad (3.59)$$

onde  $\tilde{\rho}(\vec{r})$  é definido de maneira análoga, apenas trocando o índice do somatório de  $N/2$  para  $M$ .

Kim et al [73] mostraram que o estado fundamental  $E_0$  é um mínimo do funcional  $\tilde{E}$  se o parâmetro  $\eta$  for igual ao potencial químico do sistema. A necessidade de conhecer o potencial químico previamente é uma dificuldade ainda não resolvida no método ordem  $N$  que utilizamos, que torna o cálculo de sistemas metálicos bastante trabalhoso.

Introduzindo as equações (3.57) e (3.58) na equação (3.59) temos o funcional expresso em termos dos coeficientes de expansão  $C_{\mu i}$ . São eles que serão usados como variáveis durante o processo de minimização, que é feita através da técnica de gradiente conjugado.



# Capítulo 4

## Um nanotubo dobrado como um ponto quântico

### 4.1 Introdução

Vimos no capítulo 2 que as propriedades mecânicas e eletrônicas dos nanotubos de carbono foram em boa parte responsáveis pelo grande interesse despertado por estes materiais. Apenas recapitulando brevemente, vimos que os nanotubos podem se comportar como metais ou semicondutores dependendo do diâmetro e da quiralidade [16]. Esta propriedade torna possível a existência de junções metal/semicondutor baseadas somente em nanotubos de carbono, bastando para isso a introdução de um defeito (par heptágono-pentágono) na rede hexagonal dos tubos [21, 22]. Um ponto quântico baseado em nanotubos de carbono pode ser obtido seguindo esta mesma idéia. Neste caso, um pedaço de um nanotubo metálico é posicionado entre dois tubos semicondutores. Cálculos tight-binding [26] mostraram que esta estrutura apresenta estados discretos e espacialmente confinados na parte metálica da junção. Quanto às propriedades mecânicas, vimos que resultados experimentais e teóricos mostraram que nanotubos de carbono têm um alto valor para o módulo de Young [36, 39, 38], comparável ou maior que o do diamante. Simulações de dinâmica molecular baseadas em potenciais empíricos [40] mostraram que a mecânica

contínua é apropriada à descrição do comportamento dos tubos sob deformações mecânicas, como compressão axial, torção e dobramento. A figura 4.1 mostra os resultados das simulações para estes casos.

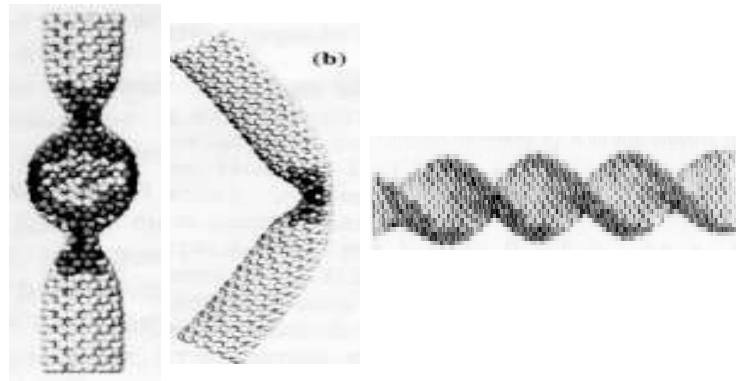


Figura 4.1: *Simulações de compressão, dobra e torção em nanotubos de carbono. Um formalismo baseado em mecânica contínua descreve bem o comportamento dos nanotubos submetido a estas deformações [40].*

A mesma aproximação teórica, juntamente com observações de microscopia eletrônica de alta resolução, foi usada por Iijima et al [41] para estudar o dobramento de tubos em mais detalhes. Eles mostraram que os tubos são extremamente flexíveis, e podem ser fortemente dobrados sem sofrer fraturas. A figura 4.2 mostra uma das imagens obtidas por Iijima. Trata-se de um nanotubo de camada simples (SWNT) de aproximadamente 8Å de diâmetro.

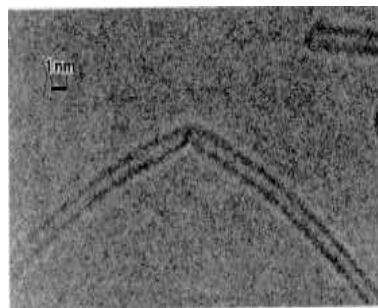


Figura 4.2: *Um SWNT dobrado de aproximadamente 8Å de diâmetro. Um cúspide é formado na região mais tensionada da dobra [41].*

Outros trabalhos experimentais confirmaram as conclusões acima. Em um deles, o dobramento dos tubos ocorria em consequência de sua imersão em um filme polimérico [77]. No outro [78], o dobramento era produzido por forças laterais aplicadas pela ponta de um microscópio de força atômica.

A descrição dos nanotubos dobrados feita por Iijima et al [41] merece uma atenção especial, pois será importante nas discussões ao longo deste capítulo. Eles mostraram que o processo de dobrar nanotubos pode ser descrito por dois comportamentos distintos, como mostra a figura 4.3.

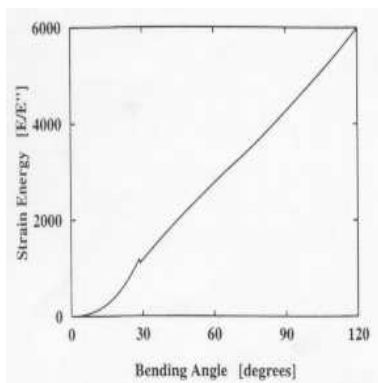


Figura 4.3: *Energia elástica de um SWNT de 12Å de diâmetro em função do ângulo da dobra. A descontinuidade na curva é devida à formação de um cúspide na estrutura.* [41].

Abaixo de um certo ângulo crítico ( $\sim 30^\circ$ ), a energia elástica é uma função quadrática do ângulo de dobramento, como deveria ser em um regime no qual a lei de Hooke é válida. Neste regime, as simulações mostraram que a superfície interna do tubo é comprimida e a superfície externa é estirada, deixando os anéis hexagonais quase sem distorção. No ângulo crítico, um cúspide é formado na superfície interna do tubo, liberando energia elástica. Para ângulos maiores, a dependência da energia elástica com o ângulo de dobramento torna-se linear.

Nanotubos também apresentam um comportamento interessante quando propriedades mecânicas e eletrônicas são consideradas juntas. Estudos teóricos [79, 80] indicam que uma tensão uniaxial pode induzir uma transição semicondutor/metal. O efeito do dobramento

de um tubo metálico nas propriedades de transporte também foi estudado teoricamente [81]. Os cálculos mostraram que nanotubos dobrados têm sua resistência elétrica aumentada relativamente àquela de tubos sem deformação. Além disso, foi verificado que a dobra introduz estados ressonantes na faixa de condução de nanotubos metálicos devido à hibridização dos estados  $\sigma$  e  $\pi$ .

## 4.2 Objetivos

Neste capítulo, também estudamos um tópico da física de nanotubos que envolve ambas propriedades, eletrônicas e estruturais. Aplicamos cálculos de primeiros princípios para responder à questão de como o dobramento de um SWNT afeta sua estrutura eletrônica [82]. Considerando primeiramente propriedades estruturais, confirmamos a existência de um cúspide na parede interna de um nanotubo fortemente dobrado. Neste cúspide, encontramos átomos de carbono com número de coordenação 4, indicando que houve uma mudança parcial nas ligações químicas. Considerando propriedades eletrônicas, mostramos que o dobramento do tubo as afeta fortemente. De fato, estados eletrônicos discretos e localizados são encontrados nesta região, fazendo um nanotubo semicondutor dobrado comportar-se como um ponto quântico. Mostramos que o cúspide age como um metal e, portanto, o tubo semicondutor dobrado pode ser entendido como uma junção do tipo semicondutor/metal/semicondutor. Isto também explica por que o tubo se comporta como um ponto quântico.

## 4.3 Metodologia usada

Nossos cálculos foram feitos com o programa SIESTA [70, 69] descrito na capítulo 2. Basicamente, usamos a teoria do funcional da densidade [60] dentro da aproximação do gradiente generalizado (GGA) [63] para o funcional de exchange-correlação, e pseudo-

potenciais de norma conservada [66] na forma de Kleinman-Bylander [67]. Como vimos, as operações requeridas para a obtenção do Hamiltoniano auto-consistente de Kohn-Sham são feitas com um custo computacional que escala linearmente com o tamanho do sistema. O programa permite resolver o problema do Hamiltoniano de duas maneiras: diagonalizando-o (ordem  $N^3$ ) ou com o algoritmo ordem-N descrito no capítulo 2. Neste trabalho, optamos por diagonalizar o Hamiltoniano. Usamos uma base mínima formada por pseudo-orbitais atômicos de alcance limitado[68]. O alcance dos orbitais é definido de maneira balanceada, produzindo para todos os átomos uma energia de confinamento orbital de 0.14 eV<sup>1</sup>. Na otimização das geometrias, as forças remanescentes são menores que 0.3 eV/Å.

## 4.4 Resultados e discussão

Como modelo, consideramos um nanotubo *zig-zag* (10,0) de 8Å de diâmetro, semicondutor no limite de comprimento infinito e fortemente dobrado. A escolha desse nanotubo é justificada pelo fato de que um SWNT dobrado com diâmetro semelhante foi um dos observados por Iijima [41]. O ângulo de dobramento usado (92°) é maior que o ângulo crítico e também é consistente com as observações experimentais. Usamos uma grande célula unitária composta de 400 átomos de carbono com condições periódicas de contorno. Como resultado da otimização de geometria, esperamos um achatamento gradual do tubo à medida que nos aproximamos da região mais distorcida em seu centro. Baseados nesta consideração, adotamos a geometria inicial mostrada na figura 4.4 como o ponto de partida do cálculo.

---

<sup>1</sup>Os alcances resultantes são 4.52 e 5.52 para os orbitais *s* e *p* do átomo de carbono, respectivamente. Os valores são dados em unidades atômicas.

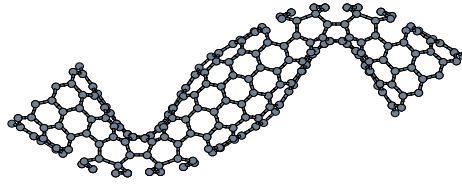


Figura 4.4: *Geometria inicial adotada para o tubo deformado. A seção reta é sempre oval, consistindo de duas retas e dois semi-círculos com perímetro total constante. A espessura da seção reta é progressivamente diminuída em direção ao centro da dobra.*

O resultado final após a otimização da geometria é mostrado na figura abaixo.

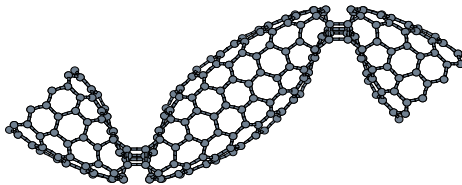


Figura 4.5: *Geometria otimizada de um nanotubo dobrado. Um cúspide aparece na região mais tensionada da dobra.*

Seu aspecto geral é consistente com as observações experimentais e com outros resultados teóricos. A seção transversal do tubo torna-se cada vez mais oval em direção à região onde

a curvatura é maior. Neste ponto, um cúspide é formado. O grau de achatamento é tão grande neste cúspide que ele adquire a aparência de uma estrutura bi-camada com uma separação entre camadas de 3.2 Å. Esta mudança estrutural, como mostraremos adiante, afeta fortemente a estrutura eletrônica local do tubo. Nossa otimização de geometria de primeiros princípios mostra a existência de átomos de carbono com número de coordenação 4, como pode ser visto na figura. Estes anéis de 4 lados originam-se do colapso de um anel hexagonal, como esquematizado na figura 4.6.

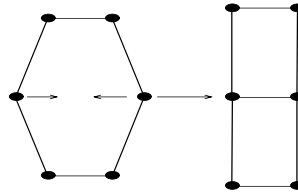


Figura 4.6: *Colapso de um anel hexagonal gerando átomos de carbono com número de coordenação 4.*

A redução progressiva da espessura da seção transversal do valor original (8 Å) para o valor final (3.2Å) observado no cúspide produz a hibridização dos estados  $\sigma$  e  $\pi$  do grafite. Portanto, esperamos que o achatamento de um nanotubo de carbono induza uma transição semicondutor/metal [83]. O mesmo efeito explica por que SWNTs de diâmetros pequenos, que seriam semicondutores em uma análise na qual apenas o dobramento da estrutura de faixas do grafite é levada em conta, comportam-se na verdade como metais [19]. Para testar esta hipótese, calculamos o *gap* de energia para nanotubos com diferentes níveis de achatamento. Alguns deles têm sua seção transversal mostrada na figura 4.7. Mostramos também a menor distância ( $d$ ) entre átomos diametralmente opostos, com a qual iremos caracterizar o achatamento.

Uma distância  $d=8\text{Å}$  corresponde ao nanotubo original, e  $d=3.6\text{Å}$  representa a maior deformação que consideramos, cujo achatamento assemelha-se ao do cúspide observado na dobra. Obtidas as geometrias, calculamos a estrutura de faixas e o *gap* de energia para

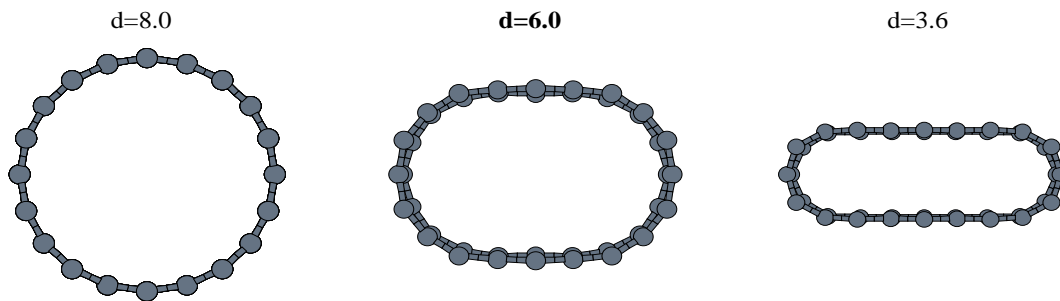


Figura 4.7: Seções transversais de nanotubos achatados. A menor distância ( $d$ ) entre átomos diametralmente opostos é mostrada, em Angstrom.

cada uma delas. A figura 4.8 mostra a variação do *gap* com a distância  $d$ .

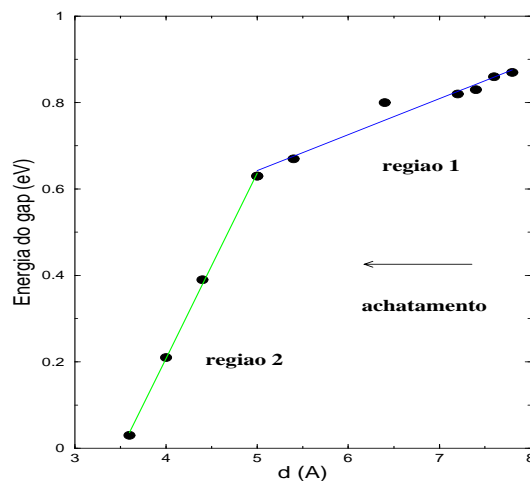


Figura 4.8: Variação do *gap* com o achatamento dos nanotubos. O gráfico mostra claramente a ocorrência de uma transição semicondutor/metal.

A figura mostra claramente a transição semicondutor/metal induzida pelo achatamento. Vemos que o nanotubo sem distorção é um semicondutor com *gap* de 0.9 eV. Percebe-se também que o gráfico apresenta duas regiões distintas, ambas lineares, porém com inclinações diferentes. Para  $5.0\text{Å} < d < 8.0\text{Å}$  (região 1), o decréscimo do *gap* é lento, intensificando-se para  $d < 5.0\text{Å}$  (região 2). Este comportamento pode ser entendido a partir das figuras 4.9 e 4.10. Elas mostram as estruturas de faixas para 4 nanotubos em



cada uma das regiões. Na figura 4.9, percebe-se o fechamento lento do *gap* no ponto  $\Gamma$ . Além disso, uma das faixas de condução do tubo sem deformação, cuja energia no ponto  $\Gamma$  é pouco maior que 1 eV, desce rapidamente em direção à faixa de condução de menor energia. Nos casos mostrados na figura 4.10, esta faixa já está dentro do *gap* anterior, sendo ela agora a faixa de condução de energia mais baixa. Nesta figura, vemos que mesmo depois de entrar no *gap*, esta faixa continua descendo rapidamente, causando o fechamento do *gap* e o comportamento observado na região 2 do gráfico da figura 4.8. Como discutido anteriormente, este efeito é semelhante ao observado por X. Blase et al [19] em nanotubos estreitos, e está relacionado à hibridização dos estados  $\sigma$  e  $\pi$  do grafite. Nossos resultados estão consistentes com os cálculos de Rocheford et al [81], que haviam sugerido que este efeito estaria presente em nanotubos metálicos dobrados.

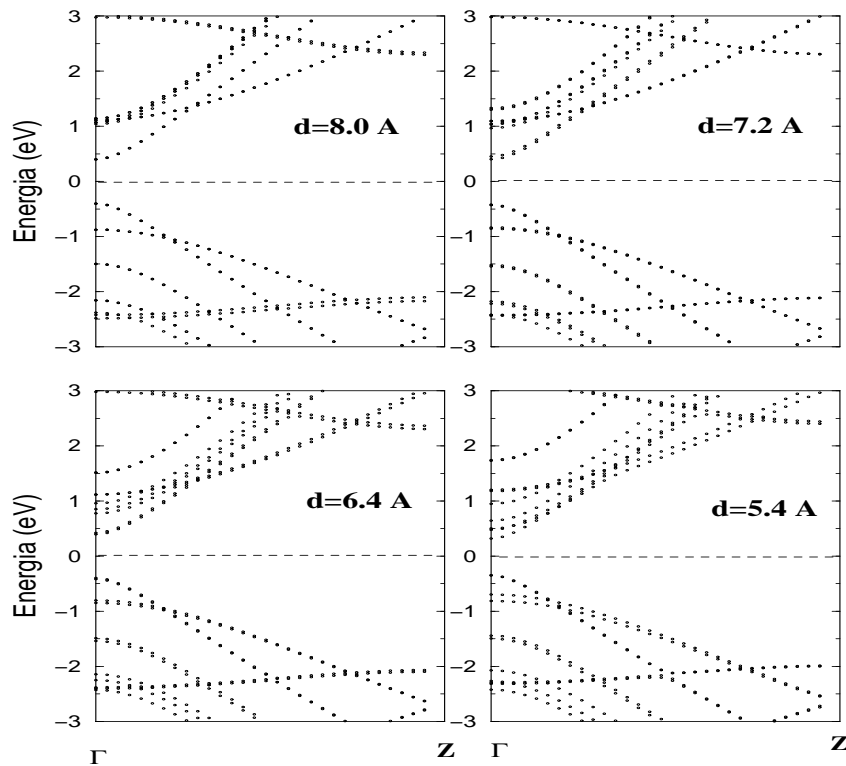


Figura 4.9: Estruturas de faixas para nanotubos achatados. As deformações correspondem à região 1 do gráfico da figura 4.8.

Voltando ao tubo dobrado, podemos agora identificar duas regiões distintas: afastado da dobra, temos um comportamento tipo *bulk*, enquanto que no cúspide um caráter

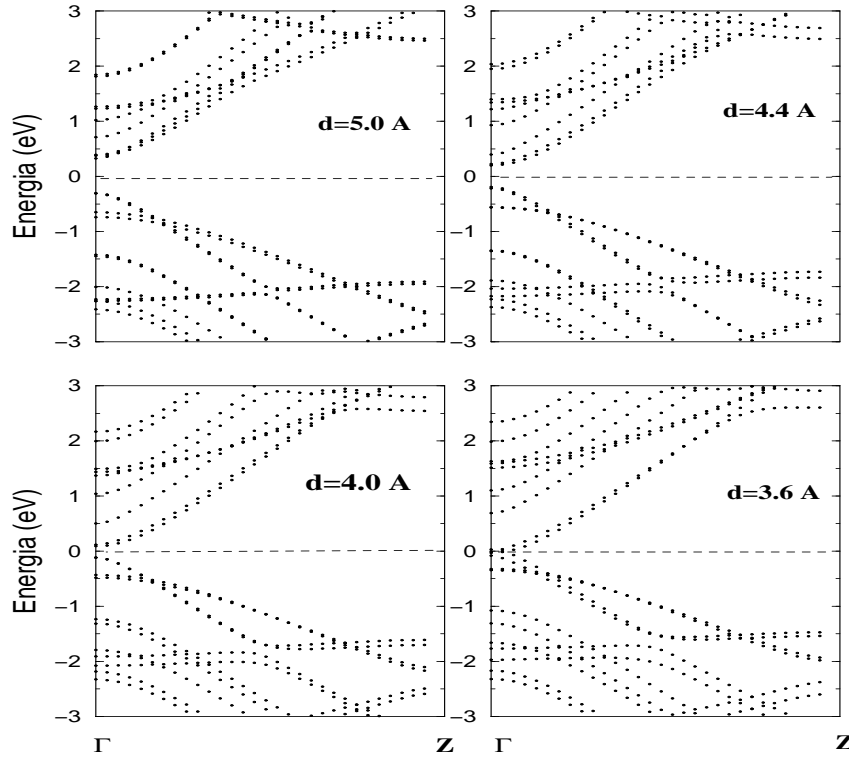


Figura 4.10: Estruturas de faixas para nanotubos achatados. As deformações correspondem à região 2 do gráfico da figura 4.8.

metálico é esperado. Portanto, o nanotubo deformado deve comportar-se como uma junção semicondutor/metal/semicondutor. Como o cúspide está posicionado entre duas regiões semicondutoras, ela pode ser vista como um defeito localizado do tubo semicondutor original. Então, se existirem estados eletrônicos no *gap* desde tubo sem deformação, estes estados devem estar localizados no cúspide. Portanto, chegamos à conclusão que um nanotubo semicondutor fortemente dobrado pode comportar-se como um ponto quântico.

Nossos cálculos da densidade local de estados <sup>2</sup> (“local density of states”, LDOS) em partes distintas do tubo dobrado confirmam as idéias acima. Consideramos três regiões, indicadas por índices na figura 4.11: a região 1, tipo *bulk*, é a mais afastada do cúspide; a região 3 corresponde ao cúspide, e a região 2 está em uma posição intermediária. Para calcular a LDOS fizemos uma média sobre os 80 átomos que constituem cada região. Os resultados são mostrados na figura 4.11. A energia de referência é a energia de Fermi do tubo deformado e os limites das faixas de valência e condução do nanotubo original são

<sup>2</sup>Veja o apêndice B.

indicados por linhas tracejadas.

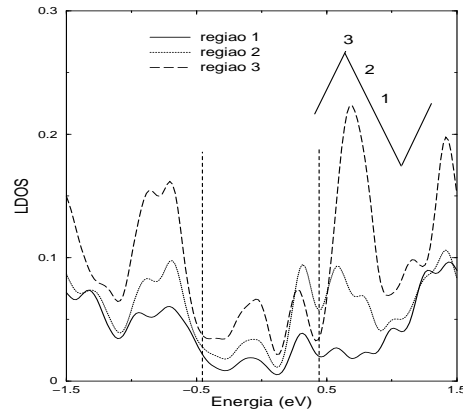


Figura 4.11: *Densidade local de estados em três regiões distintas do tubo deformado.*

A figura mostra a existência de estados no *gap* induzidos pelo dobramento do tubo. A densidade local destes estados aumenta progressivamente em direção ao cúspide. Além disso, picos ressonantes de amplitudes crescentes aparecem nas faixas de valência e condução do tubo, afastados 0.8 eV da energia de Fermi. Estes estados são bem mais marcantes na região do cúspide.

Na figura 4.12, mostramos os autovalores  $\epsilon_n$  do *gap* com alturas dadas pelas cargas projetadas  $Q_i$  sobre cada uma das três regiões definidas previamente.  $Q_i$  é definida como a soma das cargas de Muliken do estado  $\psi_i$  sobre uma dada região, e corresponde à fração da norma do estado  $\psi_i$  sobre a região, conforme mostra o apêndice B.

A figura mostra claramente que os estados do *gap* são predominantemente localizados no cúspide (região 3), indicando que um nanotubo semicondutor dobrado realmente se comporta como um ponto quântico. A figura também mostra o estreitamento do *gap* induzido pelo dobramento do tubo. A diferença entre o orbital molecular desocupado mais baixo e o orbital molecular ocupado mais alto decresceu do 0.9 eV original para 0.04 eV.

Resultados teóricos de LDOS podem ser comparados com experiências de microscopia de

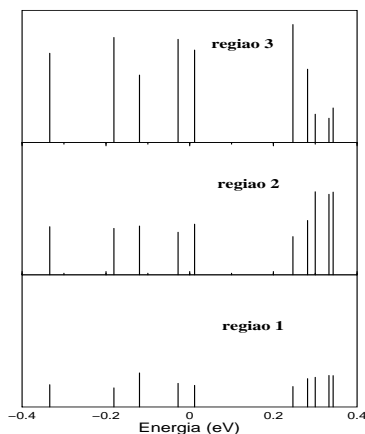


Figura 4.12: *Autovalores do tubo deformado presentes no gap do tubo original. As alturas dos autovalores correspondem à fração da norma do estado  $\psi_i$  sobre a região*

varredura por tunelamento (STM). De fato, esta técnica tem sido usada, por exemplo, para caracterizar as peculiaridades das extremidades fechadas de nanotubos de carbono[84]. Além disso, imagens de SWNT por STM permitem a identificação de defeitos na rede hexagonal dos tubos, como a existência de pares pentágono-heptágono [85]. Acreditamos que experimentos de STM possam confirmar nossas previsões a respeito da LDOS de tubos dobrados bem como a presença de átomos de carbono de coordenação 4 no cúspide. Experimentos de fotoluminescência podem detetar transições entre os estados discretos localizados no cúspide.

## 4.5 Conclusão

Como vimos, a literatura mostra a possibilidade de obter junções metal/semicondutor ou pontos quânticos baseados apenas em um único elemento químico. Isto é feito através de nanotubos de carbono de diferentes quiralidades unidos por meio de defeitos localizados incluídos em sua rede hexagonal. Este resultado já é, em si, um fato marcante. Neste trabalho, mostramos uma condição menos estrita para produzir um ponto quântico: uma força mecânica aplicada em um *único* nanotubo de carbono levando ao seu dobramento já é suficiente para observar este efeito. Este resultado reitera as potencialidades de

nanotubos de carbono em aplicações relacionadas à nanotecnologia.

# Capítulo 5

## Energética da oxidação e abertura de um SWNT

### 5.1 Introdução

Devido à sua forma geométrica, um problema de considerável interesse científico e tecnológico é o estudo da interação dos nanotubos com outras moléculas. Perguntas do tipo “será que os tubos podem atrair moléculas para o seu interior?” e, em caso positivo, “é possível, desta maneira, construir fios quânticos de dimensões nanométricas?”, foram levantadas desde a descoberta dos tubos, e muito esforço tem sido dirigido para a busca de respostas. Experimentalmente, as extremidades fechadas dos tubos representam uma severa limitação para seu preenchimento. Faremos aqui uma breve revisão dos principais resultados experimentais e teóricos a respeito do preenchimento de tubos. Enfatizaremos o processo de abertura, que constitui o tema do trabalho que será apresentado neste capítulo.

### 5.1.1 Trabalhos experimentais

As primeiras tentativas de encapsular compostos nos nanotubos consistiam em colocar um metal junto aos eletrodos da aparelhagem usada na síntese [45]. Contudo, as condições experimentais eram difíceis de se controlar, e a quantidade de nanotubos preenchidos era muito pequena. Um procedimento um pouco mais eficiente foi proposto por Ajayan e Iijima[44]. Eles aqueceram uma amostra contendo nanotubos e partículas de chumbo, mantendo a temperatura a  $400^{\circ}\text{C}$ , acima do ponto de fusão do chumbo. O resultado obtido foi que aproximadamente 1% dos tubos tiveram suas extremidades removidas, e por aí o material fundido foi sugado para dentro do tubo. Uma das imagens de encapsulamento observadas é mostrada na figura abaixo, que também permite visualizar a extremidade aberta do tubo.

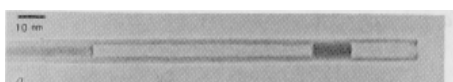


Figura 5.1: *Nanotubo preenchido com um composto de chumbo. É possível visualizar sua extremidade aberta[44].*

Uma observação importante é que a presença de ar no aquecimento foi de fundamental importância para a abertura dos tubos, o que sugeriu aos autores que a remoção das capas envolvia uma reação química entre o oxigênio e os carbonos do tubo. Esta conclusão foi confirmada por Ajayan et al [48]. Eles estudaram a ação do oxigênio na abertura dos nanotubos e mostraram que eles eram abertos exclusivamente nas pontas. A figura abaixo ilustra este resultado.



Figura 5.2: *Imagem de um nanotubo com a extremidade removida. A oxidação ocorre preferencialmente na capa[48].*

Simultaneamente, Tsang, Harris e Green [49] descreveram a abertura de nanotubos por oxidação usando dióxido de carbono. Assim como a equipe de Ajayan, eles só observaram a corrosão na região da ponta, as paredes do tubo permanecendo intactas. Mais recentemente, Ugarte et al [45] descreveram um método de preenchimento de nanotubos no qual estes eram primeiro oxidados em ar para a remoção das capas. Neste processo, 60% dos tubos eram abertos. Todos estes experimentos referem-se a nanotubos de múltiplas camadas (MWNT's). Porém, Dillon et al [46] observaram a absorção física de  $H_2$  em feixes de nanotubos de camada simples (SWNT's). Eles sugeriram que estes tubos foram abertos por oxidação da mesma maneira que MWNT's. SWNT's individuais abertos já foram observados em um experimento no qual uma amostra contendo este tipo de nanotubo era tratada com uma mistura de ácidos [87].

### 5.1.2 Trabalhos teóricos

Nanotubos abertos e preenchidos também têm sido objetos de estudo de trabalhos teóricos. Pederson e Broughton [88] usaram o formalismo da teoria do funcional da densidade para sugerir que nanotubos podiam atrair moléculas para o seu interior. Eles estudaram a aproximação de duas moléculas de fluoreto de hidrogênio (HF-FH) no interior de um nanotubo, ao longo do seu eixo. Na ausência do tubo, a interação é repulsiva devido ao caráter iônico da ligação HF. No entanto, os cálculos mostraram que, uma vez que as moléculas entram no tubo, a energia potencial do sistema diminui até alcançar um mínimo no interior do tubo, ou seja, a presença do tubo modifica o caráter da interação, tornando-a atrativa. Mais recentemente, foi mostrado [89] por meio de cálculos de primeiros princípios a possibilidade de uma coesão iônica entre nanotubos de carbono e átomos de potássio linearmente posicionados dentro deles. A reatividade da extremidade aberta de SWNT's foi estudada por Charlier et al [11]. Eles mostraram que as extremidades abertas e sem saturação de SWNT's de diâmetros pequenos fecham-se espontaneamente nas temperaturas típicas de crescimento. Contudo, cálculos [14] de primeiros princípios indicam que estes nanotubos podem permanecer abertos durante o crescimento na presença



de um catalizador, como Ni.

## 5.2 Objetivos

A descrição detalhada dos processos de queima e abertura dos tubos e sua cinética são problemas extremamente interessantes mas, infelizmente, vão além do alcance das técnicas *ab initio* em estado de arte. Neste trabalho [90], nosso interesse está nos aspectos energéticos e nas informações que podem ser extraídas deles. Procuramos responder, por meio de cálculos de primeiros princípios, a duas questões específicas, mas relevantes: (i) por que o oxigênio ataca preferencialmente as capas dos tubos? e (ii) como e por que os tubos permanecem abertos após a oxidação?

Para responder à primeira pergunta, consideramos a abertura de buracos oxidados de diferentes tamanhos e comparamos a energética destes buracos feitos na capa do tubo com os seus equivalentes químicos na parede do tubo. Encontramos grandes diferenças entre a oxidação na capa e na parede, confirmando que a oxidação e abertura ocorre preferencialmente na capa devido à liberação da energia elástica associada a esta região do tubo. Chegamos ao mesmo resultado mesmo para uma simples vacância, indicando que a assimetria entre oxidação na capa e na parede é relevante desde o início do processo de abertura. Para a segunda pergunta, mostramos que a presença de um anel de oxigênio na extremidade do tubo aberto resulta em uma configuração bastante estável mesmo na ausência de  $O_2$ . Buracos menores nos permitiram dar um valor plausível para a barreira de ativação do processo de fechamento. Isto tudo indica que nanotubos abertos de diâmetros pequenos podem existir se as ligações pendentes nas extremidades são saturadas com oxigênio.

## 5.3 Metodologia

Em linhas gerais, usamos a mesma metodologia descrita no trabalho anterior: teoria do funcional da densidade [60], pseudo-potenciais de Troullier-Martins [66] na forma fatorada de Kleinman-Bylander [67], e a implementação específica do programa SIESTA [69, 70]. Todos os nossos resultados foram obtidas através da diagonalização do Hamiltoniano. No entanto, a minimização direta do funcional energia (método ordem N) foi usada em alguns casos para gerar uma geometria mais próxima do equilíbrio. Esta geometria era, então, usada como entrada para a otimização final. Como anteriormente, o alcance dos orbitais foi definido de maneira balanceada, produzindo, para todos os átomos, uma energia de confinamento orbital de 0.14 eV. <sup>1</sup> Em todos os cálculos usamos uma base duplo-zeta (DZ). A segunda função reproduz o comportamento da função original para distâncias maiores que um certo raio, e seu comportamento para distâncias menores é dado por uma função suave, do tipo  $r^l(a-br^2)$  [76]. O raio no qual ocorre o casamento das duas funções é escolhido de tal maneira que a segunda função carregue 15% da norma da função original. Testes de convergência foram feitos adicionando-se funções de polarização à base DZ. Isto resultou em diferenças nas energias de formação da ordem de alguns meV/átomo. Os cálculos foram feitos em uma supercélula grande o suficiente para evitar interações com as imagens, mantendo uma distância de separação entre primeiros vizinhos de no mínimo 6.8 Å. Todas as geometrias usadas nos cálculos de energia total foram otimizadas, com forças remanescentes menores que 0.1eV/Å. Testes da metodologia empregada foram realizados em grafite, nanotubos e fulerenos. As distâncias de primeiros vizinhos calculadas para o C<sub>60</sub> (1.42 e 1.47Å) e para o grafite (1.42 Å) reproduzem os valores experimentais (1.40, 1.46, e 1.42Å, respectivamente) [3] dentro de 2%. Além disso, a energia por átomo do C<sub>60</sub> relativa àquela do grafite (0.38 eV/átomo) concorda muito bem com o resultado experimental (0.392 - 0.433 eV/átomo) [91].

---

<sup>1</sup>Os alcances resultantes são: 4.52 e 5.52 para os orbitais  $s$  e  $p$  do átomo de carbono, respectivamente, 5.20 para o orbital  $s$  do átomo de hidrogênio, e 3.56 e 4.35 para os orbitais  $s$  e  $p$  do átomo de oxigênio. Todos os valores foram dados em unidades atômicas.

## 5.4 Resultados e discussão

Como dito antes, queremos enfatizar a energética do processo de queima e abertura dos nanotubos. Estamos portanto interessados nas configurações inicial e final, e também em alguns estágios intermediários plausíveis e energeticamente favoráveis que podem nos dar uma estimativa da barreira de energia nestes processos. É importante observar que para obtermos um estimativa inferior não há a necessidade de que os estágios intermediários realmente ocorram no processo de abertura. Eles apenas precisam ser os mais favoráveis energeticamente, independente de fazerem ou não parte do processo.

Estas estruturas podem ser prontamente obtidas e são descritas a seguir. Consideramos três SWNT's do tipo *armchair*: (4,4), (6,6) e (8,8), com diâmetros 5.6, 8.3, e 11.1 Å, respectivamente. Contudo, para que a exposição fique mais clara, referiremos apenas ao caso específico do tubo (6,6) ao longo do capítulo, deixando a análise do efeito do tamanho do tubo para o final.

O tubo fechado usado nos cálculos, denominado  $C_{120}$ , é mostrado na figura 5.3(a). Ele é formado por 120 átomos de carbono, e as ligações pendentes em uma de suas extremidades são saturadas por doze átomos de hidrogênio. Esta terminação é usada em todas estruturas estudadas, exceto no tubo infinito usado para calcular o potencial químico  $\mu_C$ , para o qual usamos condições de contorno periódicas [veja figura 5.3(b)].

Consideramos primeiramente a estabilidade do nanotubo após a oxidação. A figura 5.4 (a) mostra a maneira mais eficiente para a saturação química de um nanotubo aberto com oxigênio. Neste tubo aberto e oxidado, denominado  $C_{120}O_6$ , todos átomos de oxigênio saturam duas ligações pendentes de carbono, dando uma ligação C-O levemente inclinada. É como se cada átomo de oxigênio estivesse substituindo dois átomos de carbono de um tubo aberto ideal. Os cálculos confirmam esta hipótese química, dando uma estrutura muito estável, com a distância C-O final de 1.43 Å e um ângulo C-O-C de  $105^\circ$ . Como resultado da relaxação, o anel de átomos de oxigênio projeta-se um pouco para dentro

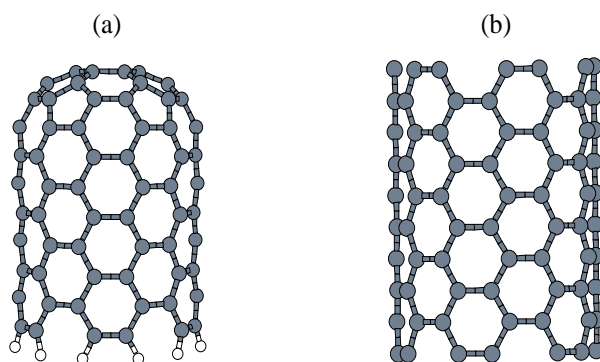


Figura 5.3: *Estruturas usadas nos cálculos: (a) nanotubo fechado, com 120 átomos de carbono e 12 átomos de hidrogênio saturando a outra extremidade do tubo. (b) nanotubo infinito (condições periódicas de contorno).*

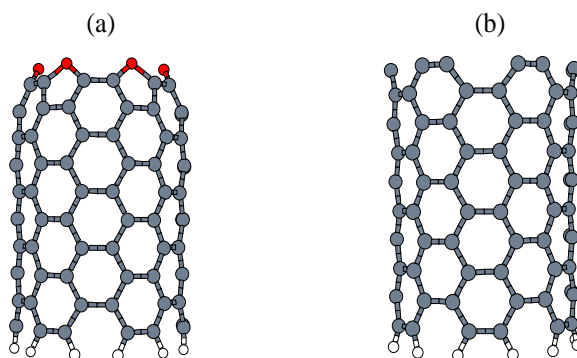
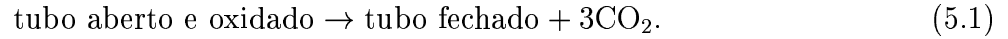


Figura 5.4: *Nanotubo aberto e oxidado: um anel de átomos de oxigênio satura as ligações pendentes na extremidade na qual a capa foi removida e (b) Nanotubo aberto com ligações pendentes.*

(18°), diminuindo o perímetro do tubo no anel. Nossos cálculos indicam que esta estrutura é bastante estável: a sublimação de átomos de oxigênio na forma de  $CO_2$ , resultando em um tubo aberto sem saturação [Fig. 5.4(b)], é energeticamente desfavorável por 17.8 eV. Esta reação altamente endotérmica indica que tubos abertos devem ter um anel de oxigênio na extremidade mesmo na temperatura típica de oxidação ( $\sim 1000K$ ).

Usando este tubo aberto e oxidado como ponto de partida, consideramos uma reação na

qual o tubo se fecha e moléculas de  $CO_2$  evaporam:



A energética desta reação é determinada calculando-se a diferença de energia entre o estado inicial (tubo aberto) e o estado final (tubo fechado +  $CO_2$ ):

$$\Delta E = (E_{C_{120}O_6} + 3\mu_C) - (E_{C_{120}} + 3E_{CO_2}), \quad (5.2)$$

onde  $\mu_C$  é o potencial químico de átomos de carbono. O resultado com a base DZ é  $\Delta E = -0.2 \text{ eV}$ . Incluindo orbitais de polarização na base, o resultado torna-se  $\Delta E = -0.3 \text{ eV}$ . Então, o tubo aberto e oxidado é levemente favorável energeticamente sobre o nanotubo fechado para este diâmetro específico. Contudo, deve ser enfatizado que o sistema composto pelo tubo fechado e pelo dióxido de carbono gasoso tem uma entropia maior, e deverá predominar no equilíbrio termodinâmico a temperaturas suficientemente altas.

Em adição a esta genuína estabilidade, o tubo oxidado também se estabilizará pela barreira de energia que deve ser superada no processo de fechamento, que requer um substancial rearranjo de ligações químicas. Este rearranjo não é de maneira nenhuma intuitivo, e é extremamente complicado de ser simulado. Procuramos por uma estimativa inferior para esta barreira de energia da seguinte maneira: primeiramente, consideramos uma “coordenada de fechamento” que o sistema deve necessariamente seguir durante o processo de fechamento. Para isso, simplesmente usamos o tamanho do buraco, definido como antes como o número de átomos de carbono removidos. Então, para valores particulares desta coordenada, procuramos pelas estruturas de mais baixa energia usando princípios químicos básicos, ou seja, quebrando o número mínimo das ligações C-C mais tensionadas e saturando-as com oxigênio. As estruturas resultantes são mostradas na figura 5.5 (a)-(c), obtidas pela remoção de um hexágono, um pentágono, e um pentágono mais um átomo

extra de carbono, respectivamente, e introduzindo três átomos de oxigênio para saturar as ligações que se tornaram pendentas.

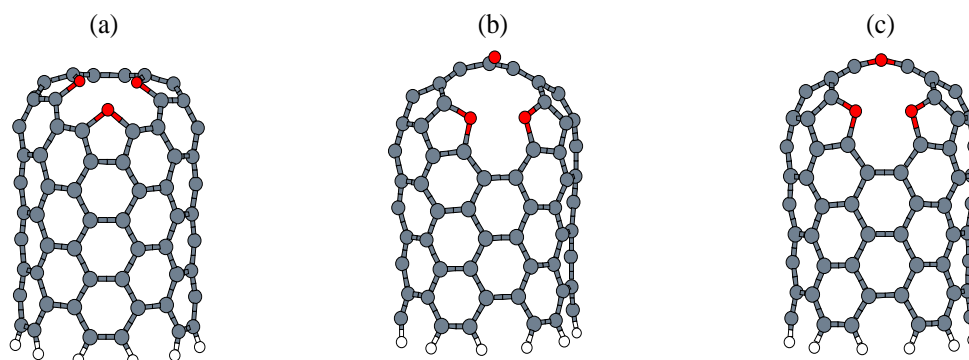


Figura 5.5: Geometrias dos nanotubos com pequenos buracos na capa: (a) hexágono removido, (b) pentágono removido, (c) pentágono mais um átomo de carbono removido.

Como estamos procurando por uma *estimativa inferior* para a barreira de energia, não é necessário que estas estruturas estejam realmente envolvidas no processo de fechamento. Elas precisam apenas ser as estruturas de menor energia para um tamanho particular de buraco. Novamente, consideramos reações nas quais os buracos menores fecham e moléculas de  $\text{CO}_2$  evaporam, e calculamos as diferenças de energia entre os estados inicial e final. Os resultados são apresentados na figura 5.6, que mostra (linha sólida) estas diferenças de energia como função do número de átomo de carbono removidos.

Podemos ver na figura que para fechar o tubo apenas 0.2 eV são necessários, mas uma barreira de pelo menos 4.2 eV tem de ser superada primeiro. Surpreendentemente, as energias de formação dos buracos para os três pequenos buracos considerados são degenerados dentro de 0.1 eV.

Será que os buracos oxidados também serão estáveis se feitos na parede do tubo ao invés de feitos na capa? Para responder a esta pergunta, cálculos foram feitos nas

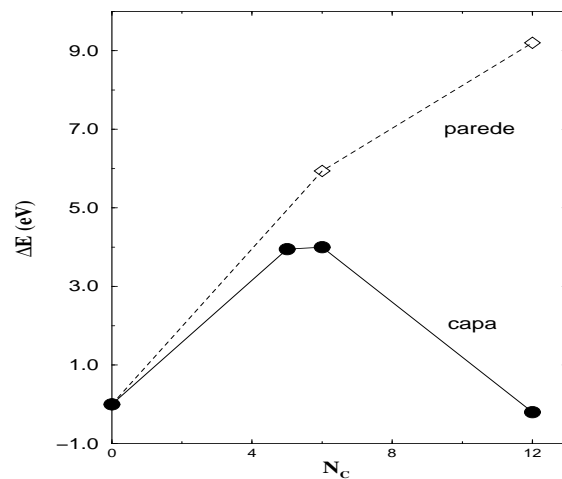


Figura 5.6: Energias de formação para os tubos abertos mostrados nas figuras 5.4(a), 5.5 (a)-(c) e 5.7 (a)-(b). As energias são mostradas em função do número de átomos de carbono removidos do tubo. A energia de referência é o tubo fechado. Linhas cheia e tracejada são usadas para buracos na capa e na parede, respectivamente.

estruturas mostradas nas figuras 5.7(a) e (b), com um buraco grande e outro pequeno, respectivamente, ambos do mesmo tamanho que os descritos anteriormente (exceto pelos buracos pentagonais que são característicos da capa).

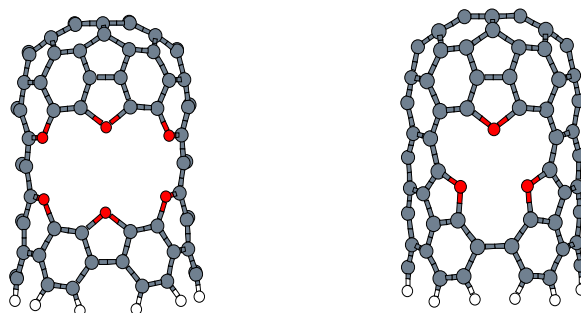


Figura 5.7: Geometrias dos nanotubos com buracos na parede: (a) nanotubo aberto e oxidado equivalente ao da figura 5.4 (a), mas com o buraco feito na parede ao invés de na capa, (b) buraco oxidado obtido pela remoção de um hexágono na parede do nanotubo.

A figura 5.6 mostra (linha tracejada) que o fechamento do tubo é claramente exotérmico (9.2 eV) e que nenhuma barreira de energia é encontrada. Como esta é apenas uma estimativa inferior, não podemos descartar um valor positivo para a verdadeira barreira de energia, mas nossos resultados nos levam à conclusão bastante plausível de que, em temperaturas realísticas, os buracos nas paredes são instáveis e desaparecerão na ausência de O<sub>2</sub>.

Podemos entender a origem dos comportamentos distintos na parede e na capa avaliando a energia associada com a capa,  $E_{cap}$ . Estando quimicamente saturada, sua energia é essencialmente de origem elástica, especialmente concentrada nos seis pentágonos.  $E_{cap}$  é definida como a energia do tubo fechado menos a energia do mesmo número de átomos do tubo infinito. Seu valor calculado é 9.0 eV, que é comparável à energia de 9.2 eV obtida para a abertura do buraco maior na parede do tubo. Isto mostra a importância da liberação da energia elástica da capa para a estabilidade do tubo aberto e oxidado.

Vamos agora considerar a primeira questão colocada anteriormente, a respeito da oxidação propriamente dita e, especialmente, sua preferência em atacar a capa primeiro. Para entender por que o O<sub>2</sub> produz uma oxidação seletiva ao invés de uma queima generalizada, comparamos as energias de buracos similares feitos na capa e na parede do tubo. A figura 5.9 (a) mostra a mudança na energia potencial durante a oxidação como função do tamanho do buraco, medido pelo número de átomos de carbono perdidos pelo tubo no processo. Estes átomos são removidos do tubo de acordo com a reação  $C + O_2 \rightarrow CO_2$ , enquanto que átomos de oxigênio extras são usados para saturar os buracos resultantes. A estrutura inicial é o tubo fechado [fig. 5.3(a)] e as estruturas oxidadas são aquelas das figuras 5.4(a), 5.5 e 5.7. Consideramos também estruturas com vacância de carbono na capa e na parede. Estas estruturas, mostradas na Fig. 5.8, podem representar o passo inicial do processo de oxidação, quando o primeiro átomo de carbono é removido.

O comportamento geral é linear com o número de átomos de carbono removidos, como deveria ser, mas a energia liberada na oxidação da capa é maior que aquela liberada na



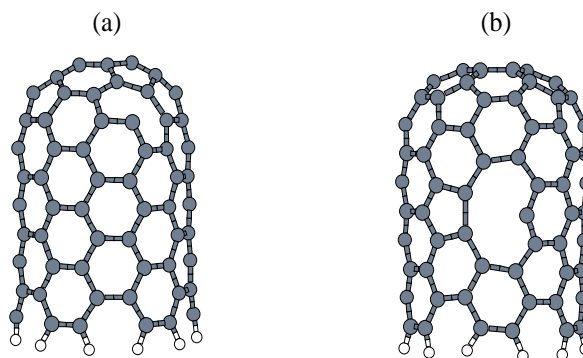


Figura 5.8: Geometrias dos nanotubos com vacâncias: (a) na capa (b) na parede.

oxidação da parede, como pode ser visto na figura 5.9(b). Como veremos adiante, a origem da diferença é a energia elástica extra acumulada na capa. É um resultado surpreendente que a diferença capa-parede para remover o primeiro átomo de carbono (2.4 eV) deixando uma vacância sem saturação já é bem próxima do valor obtido para a remoção de um hexágono inteiro. Portanto, a energia elástica de capa é substancialmente liberada desde os primeiros instantes da oxidação.

Então, como vimos, a liberação da energia elástica desempenha um papel fundamental no processo de abertura. Como esta energia elástica é intimamente ligada ao diâmetro do nanotubo, uma questão que aparece naturalmente diz respeito à dependência com o diâmetro de nossos resultados. Nanotubos mais estreitos devem ser mais facilmente abertos devido à maior curvatura de suas capas. Nossos cálculos para os nanotubos armchair (4,4) e (8,8) confirmam esta tendência: com moléculas de  $\text{CO}_2$  usadas como reservatório de átomos de oxigênio, como fizemos previamente nas equações 5.1 e 5.2, a energia de fechamento vale 1.2 eV para o tubo (4,4), 0.2 eV para o tubo (6,6) (como já havíamos mostrado), e -0.3 eV para tubo (8,8), permitindo-nos estimar um valor de  $\sim -0.6$  eV para o tubo (10,10). Portanto, para os valores de diâmetros observados experimentalmente [92], a sublimação de  $\text{CO}_2$  muda de endotérmica para exotérmica, sempre dentro de décimos de eV. A figura 5.10 mostra os nanotubos fechados (4,4) e

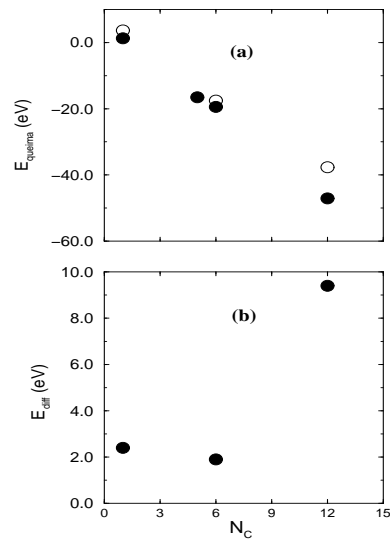


Figura 5.9: (a) Mudança na energia durante o processo de queima do tubo fechado original, deixando como resultado os tubos com buraco mostrados nas figuras 5.4 (a), 5.5, 5.7 e 5.8.  $E_{queima}$  é mostrada em função do número de átomos de carbono removidos. Círculos pretos são usados para buracos na capa e círculos brancos para buracos na parede. (b) Diferença de energia entre a queima do tubo na parede e na capa.

(8,8).

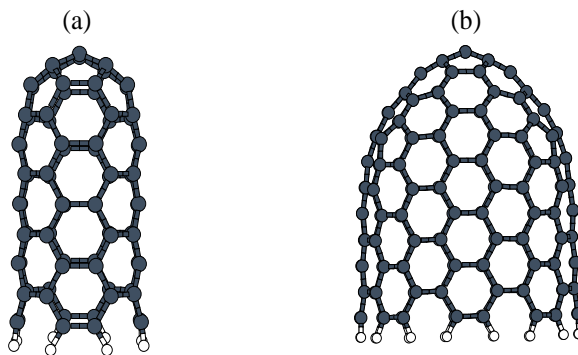


Figura 5.10: Nanotubos fechados (a) (4,4) e (b) (8,8).

A presença de um anel de átomos de oxigênio deve ter uma importante influência no preenchimento de nanotubos com outros compostos. Em alguns casos, pode ser desejável substituí-lo por um anel mais inerte, formado, por exemplo, por átomos de hidrogênio.

Teríamos então o nanotubo aberto mostrado na figura 5.11. Apenas substituindo O por

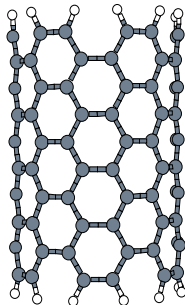


Figura 5.11: *Nanotubo aberto com anéis de hidrogênio saturando as duas extremidades.*

H, seguido da evaporação de  $O_2$ , obtemos uma reação levemente endotérmica [por 0.3 eV para o tubo (6,6)]. Contudo, a reação torna-se fortemente exotérmica, por 9.1 eV e 9.5 eV, quando consideramos  $CO_2$  e  $H_2O$  como produtos, respectivamente. Portanto, esperamos que a substituição de um anel de oxigênio por um de hidrogênio deva ser possível.

## 5.5 Conclusão

Em conclusão, nós estudamos os aspectos energéticos da abertura por oxidação de SWNT's. Nossos resultados mostram que a reação de abertura ocorre preferencialmente na capa dos tubos devido à liberação da energia elástica desta região. Desta maneira, baseado em considerações energéticas, SWNT's estreitos são mais facilmente abertos devido à maior curvatura de suas capas. Terminado o processo de oxidação, mostramos que um anel de átomos de oxigênio pode estabilizar a extremidade aberta do nanotubo e, nesta situação, mostramos a existência de uma alta barreira de energia evitando o processo de fechamento por sublimação de moléculas de  $CO_2$ . Portanto, nossos resultados indicam que SWNT's

abertos de diâmetros pequenos podem existir, e eles devem provavelmente ter um anel saturante.

# Capítulo 6

## Conclusão

Nesta tese, empregamos cálculos de primeiros princípios para investigar duas questões relacionadas a propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de carbono. Na primeira delas, estudamos a influência de deformações mecânicas nas propriedades eletrônicas dos nanotubos. Especificamente, procuramos responder à pergunta “de que maneira a estrutura eletrônica de um nanotubo é alterada quando ele é dobrado?” A resposta encontrada para esta questão revelou um aspecto interessante da física dos nanotubos. De fato, mostramos que a região reestruturada de um nanotubo dobrado comporta-se como um ponto quântico. A proposta de obtenção de um ponto quântico por meio apenas da aplicação de uma força mecânica em uma estrutura formada por um único elemento químico constitui a principal contribuição deste primeiro trabalho. Mostramos ainda que um nanotubo dobrado pode ser visto como uma junção semicondutor/metal/semicondutor. Além disso, o sistema estudado mostrou-se interessante também do ponto de vista estrutural, pois átomos de carbono com número de coordenação 4 foram observados na região da dobra.

O segundo trabalho refere-se ao processo de oxidação de nanotubos de carbono. Levantamos duas questões: “por que a oxidação ocorre preferencialmente nas extremidades dos tubos?” e “como e por que os tubos se mantêm abertos após a oxidação?”. Mostramos que

a liberação da energia elástica acumulada nas pontas dos tubos tem um papel fundamental no processo de oxidação. Quanto à segunda questão, mostramos que um anel de átomos de oxigênio pode estabilizar a extremidade aberta de um nanotubo de parede única e que existe uma alta barreira de energia evitando o seu fechamento por sublimação de moléculas de  $\text{CO}_2$ .

# Apêndice A

## Defeitos localizados em semicondutores

Neste apêndice, consideramos o caso de um semicondutor no qual foi introduzido um defeito localizado. Procuraremos provar o seguinte teorema: se o defeito, representado por um potencial perturbativo  $V$ , introduzir estados no gap do semicondutor, então estes estados devem ser localizados na região do defeito.

Seja  $H_0$  o Hamiltoniano não perturbado,  $V$  um potencial perturbativo localizado, e  $H = H_0 + V$  o Hamiltoniano perturbado. A equação de Schroedinger para o operador  $H$  pode ser escrita como:

$$(E - H_0)\psi = V\psi \tag{A.1}$$

Sua solução é a soma da solução do Hamiltoniano não perturbado ( $\psi_0$ ) com uma solução particular da equação A.1 ( $\psi = \frac{1}{E - H_0}\psi V$ ):

$$\psi = \psi_0 + \frac{1}{E - H_0}\psi V \tag{A.2}$$

Introduzindo a função de Green  $G_0$ :

$$G_0 = \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{E - H_0 + i\eta}, \quad (\text{A.3})$$

podemos escrever a solução acima como:

$$\psi = \psi_0 + G_0 \psi V. \quad (\text{A.4})$$

Se a energia for tal que esteja na região de gap do semicondutor, então temos  $\psi_0 = 0$ , e a solução será:

$$\psi = G_0 \psi V \quad (\text{A.5})$$

Esta solução  $\psi$ , seguindo o comportamento de  $V$ , decai exponencialmente quando nos afastamos do defeito, o que prova o teorema.



# Apêndice B

## A densidade local de estados

Através da expansão do auto-estado  $|\psi_n\rangle$  em termos das funções de base  $\{\phi_\mu\}$ ,

$$|\psi_n\rangle = \sum_{\mu} C_{n\mu} |\phi_\mu\rangle, \quad (\text{B.1})$$

podemos escrever o número total de elétrons no sistema como:

$$N = \sum_n \langle \psi_n | \psi_n \rangle = \sum_n \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{n\nu}^* C_{n\mu} \langle \phi_\nu | \phi_\mu \rangle. \quad (\text{B.2})$$

Definimos a carga de Mulliken por autovetor <sup>1</sup>,  $Q_\mu^n$ , como:

$$Q_\mu^n = \sum_{\nu} C_{n\nu}^* C_{n\mu} \langle \phi_\nu | \phi_\mu \rangle, \quad (\text{B.3})$$

Somando sobre todas as funções de base  $\phi_\mu$  centradas em uma região  $\alpha$ , obtemos a carga de Mulliken por autovetor naquela região:

$$Q_\alpha^n = \sum_{\mu \in \alpha} Q_\mu^n, \quad (\text{B.4})$$

---

<sup>1</sup>Usualmente [58], a carga de Mulliken associada à função de base  $\phi_\mu$  é definida como:

$$Q_\mu = \sum_{\nu} \sum_n C_{n\nu}^* C_{n\mu} \langle \phi_\nu | \phi_\mu \rangle.$$

que representa a fração da norma do estado  $|\psi_n\rangle$  sobre  $\alpha$ .

Por outro lado, a densidade local de estados (“local density of states”, LDOS) no ponto  $\vec{r}$  é definida como:

$$LDOS(\epsilon, \vec{r}) = \sum_n |\psi_n(\vec{r})|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_n) = \sum_n \sum_\mu \sum_\nu C_{n\nu}^* C_{n\mu} \langle \phi_\nu | \psi_n \rangle \delta(\epsilon - \epsilon_n). \quad (\text{B.5})$$

Comparando B.3 e B.5, podemos escrever a densidade local de estados em uma região  $\alpha$  como:

$$LDOS^\alpha(\epsilon) = \sum_{\mu \in \alpha} \sum_n Q_\mu^n \delta(\epsilon - \epsilon_n), \quad (\text{B.6})$$

onde o somatório é feito sobre todas as funções de base  $\phi_\mu$  centradas na região  $\alpha$ .

Nos cálculos, a função  $\delta(\epsilon - \epsilon_n)$  foi substituída por uma gaussiana com largura de 0.1 eV.

# Bibliografia

- [1] G. V. Helden, M. Hsu, P. R. Kemper, e M. T. Bowers. *J. Chem. Phys* **95**, 3835 (1991).
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. *Nature*. **318**, 162 (1985).
- [3] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* Academic Press, San Diego, 1996.
- [4] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman. *Nature*. **347**, 354 (1990).
- [5] R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, S. J. Duclos, K. B. Lyons, B. Miller, J. M. Rosamilia, R. M. Fleming, A. R. Kortan, S. H. Glarum, A. V. Makhija, A. J. Muller, R. H. Eick, S. M. Zahurak, R. Tycko, G. Dabbagh, e F. A. Thiel. *Nature*. **350**, 320 (1991).
- [6] C. Piskoti, J. Yarger, e A. Zettl. *Nature*. **393**, 771 (1998).
- [7] M. Côté, J. C. Grossman, M. L. Cohen, e S. G. Louie. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 697 (1998).
- [8] S. Iijima. *Nature*. **354**, 56 (1991).
- [9] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, e R. E. Smalley. *Science*. **273**, 483 (1996).
- [10] T. W. Ebbesen e P. M. Ajayan. **358**, 220 (1992).

- [11] J. Charlier, A. De Vita, X. Blase, e R. Car. *Science* **275**, 646 (1997).
- [12] S. Iijima e T. Ichihashi. *Nature*. **363**, 603 (1993).
- [13] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vasquez, e R. Beyer. *Nature*. **363**, 605 (1993).
- [14] Y. H. Lee, S. G. Kim, e D. Tománek. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2393 (1997).
- [15] P. Delaney, H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, e M. L. Cohen. *Nature*. **391**, 466 (1998).
- [16] N. Hamada, S. Sawada, e A. Oshiyama. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579 (1992).
- [17] J. W. G. Wildoer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, e C. Dekker. *Nature*. **391**, 59 (1998).
- [18] T. W. Odom, J. L. Huang, e P. Kim. *Nature*. **391**, 62 (1998).
- [19] X. Blase, L. X. Benedict, E. L. Shirley, and S. G. Louie. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1878 (1994).
- [20] M. A. Pimenta, A. Marucci, S. D. M. Brown, M. J. Matthews, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, e M. S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B.* **58**, R16016 (1998).
- [21] L. Chico, V. H. Crespi, L. X. Benedict, S. G. Louie, e M. L. Cohen. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 971 (1996).
- [22] J. C. Charlier, T. W. Ebbesen, and Ph. Lambin. *Phys. Rev. B.* **53**, 11108 (1996).
- [23] S. G. Louie e M. L. Cohen. *Phys. Rev. B.* **13**, 2461 (1976).
- [24] P. G. Collins, A. Zettl, H. Bando, A. Thess, e R. E. Smalley. *Science*. **278**, 100 (1997).
- [25] M. A. Kastner. *Rev. Mod. Phys.* **64**, 849 (1992).
- [26] L. Chico, M. P. L. Sancho, and M. C. Muñoz. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1278 (1996).

- [27] W. A. de Heer, A. Châtelain, D. Ugarte. *Science*. **270**, 1179 (1995).
- [28] D. L. Carroll, P. Redlich, P. M. Ajayan, J. C. Charlier, X. Blase, A. de Vita, e R. Car. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2811 (1997).
- [29] Q. H. Wang, A. A. Setlur, J. M. Lauerhaas, J. Y. Dai, E. W. Seelig, e R. P. H. Chang. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2912 (1998).
- [30] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, e W. A. de Heer. *Science*. **280**, 1744 (1998).
- [31] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, e C. Dekker. *Nature*. **386**, 474 (1997).
- [32] R. Saito, G. Dresselhaus, e M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. (Imperial College Press), London, 1998.
- [33] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, e e C. Dekker. *Nature*. **393**, 49 (1998).
- [34] J. E. Fischer, H. Dai, A. Thess, R. Lee, N. M. Hanjani, D. L. Dehaas, e R. E. Smalley. *Phys. Rev. B*. **55**, R4921 (1997).
- [35] R. S. Lee, H. J. Kim, J. E. Fischer, A. Thess, e R. E. Smalley. *Nature*. **388**, 255 (1997).
- [36] E. Hernández, C. Goze, P. Bernier, and A. Rubio. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4502 (1998).
- [37] J. P. Lu. *J. Phys. Chem. Solids*. **58**, 1649 (1997)
- [38] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson. *Nature*. **381**, 678 (1996).
- [39] E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber. *Science*. **277**, 1972 (1997).
- [40] B. I. Yakobson, C. J. Brabec, and J. Bernholc. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2511 (1996).
- [41] S. Iijima, C. J. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc. *J. Chem. Phys.* **104**, 2089 (1996).
- [42] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzer, D. T. Colbert, e R. E. Smalley. *Nature*. **384**, 147 (1996).

- [43] A. Garg, J. Han, e S. B.Sinnou. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2260 (1998).
- [44] P. M. Ajayan e S. Iijima. *Nature*. **361**, 333 (1993).
- [45] D. Ugarte, A. Châtelain, e W. A. de Heer. *Science*. **274**, 1897 (1996).
- [46] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, e M. J. Heben. *Nature*. **386**, 377 (1997)
- [47] C. Guerret-Plécourt, Y. Le Bouar, A. Loiseau, e H. Pascard. *Nature*. **372**. 761 (1994).
- [48] P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, e H. Hiura. *Nature*. **362**, 522 (1993).
- [49] S. C. Tsang, P. J. F. Harris, e M. L. H. Green. *Nature*. **362**, 520 (1993).
- [50] S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. J. F. Harris, e M. L. H. Green. *Nature*. **372**, 159 (1994).
- [51] N. G. Chopra, R. J. Luiken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, e A. Zettl. *Science* **269**, 966 (1995).
- [52] Z. Weng-Sieh, K. Cherrey, N. G. Chopra, X. Blase, Y. Myiamoto, A. Rubio, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, e R. Gronsky. *Phys. Rev. B*. **51**, 11229 (1995).
- [53] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, e M. L. Cohen. *Europhys. Lett.* **28**, 335 (1994).
- [54] D. Golberg, Y. Bando, O. Stéphan, and K. Kurashima, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2441 (1998).
- [55] S. S. Alexandre, M. S. C. Mazzoni, e H. Chacham. *Appl. Phys. Lett.* (aceito para publicação).
- [56] Y. Myiamoto, A. Rubio, M. L. Cohen, e S. G. Louie. *Phys. Rev. B*. **50**, 4976 (1994).
- [57] X. P. Li, R. W. Nunes, e D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*. **47**, 10891 (1993).
- [58] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*. Macmillan Publishing CO, 1982.

- [59] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964)
- [60] W. Kohn, L. J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965)
- [61] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [62] D. Ceperley. *Phys. Rev. B.* **18**, 3126 (1978).
- [63] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [64] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [65] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter. *Phys. Rev. B.* **26**, 4199 (1982).
- [66] N. Troullier, J. L. Martins. *Phys. Rev. B.* **43**, 1993 (1991).
- [67] L. Kleinman, D. M. Bylander. *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).
- [68] O. F. Sankey, D. J. Niklewski. *Phys. Rev. B.* **40**, 3979 (1989).
- [69] P. Ordejón, E. Artacho, J. M. Soler. *Phys. Rev. B.* **53**, R10441 (1996).
- [70] D. S. Portal, P. Ordejón, E. Artacho, J. M. Soler. *Int. J. of Quantum Chem.* **65**, 453 (1997).
- [71] F. Mauri, G. Galli, R. Car. *Phys. Rev. B.* **47**, 9973 (1993).
- [72] P. Ordejón, D. A. Drabold, R. M. Martin, M. P. Grumbach. *Phys. Rev. B.* **51**, 1456 (1995).
- [73] J. Kim, F. Mauri, G. Galli. *Phys. Rev. B.* **52**, 1640 (1995).
- [74] P. Ordejón, D. A. Drabold, M. P. Grumbach, R. M. Martin. *Phys. Rev. B.* **48**, 14646 (1993).
- [75] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe. *Quantum Mechanics*. John Willey Sons, 1977.
- [76] D. S. Portal, P. Ordejón, E. Artacho, J. M. Soler. *a ser publicado*.

- [77] O. Lourie, D. M. Cox, and H. D. Wagner. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1638 (1998).
- [78] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor II, V. Chi, F. P. Brooks Jr, S. Washburn, and R. Superfine. *Nature*. **389**, 582 (1997).
- [79] R. Heyd, A. Charlier, E. McRae. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 6820 (1997).
- [80] L. Yang, M. P. Anantram, J. Han, and J. P. Lu. *cond-mat/9811263*.
- [81] A. Rochefort, F. Lesage, D. R. Salahub, P. Avouris. *cond-mat/9904083*.
- [82] M. S. C. Mazzoni e H. Chacham. *Phys. Rev. Lett.* **submetido**
- [83] M. S. C. Mazzoni e H. Chacham. *Appl. Phys. Lett.* **submetido**
- [84] V. Meunier and Ph. Lambin. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5588 (1998).
- [85] P. Kim, T. W. Odom, J. Huang, and C. M. Lieber. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1225 (1999).
- [86] M. Bockrath, D. H. Cobden, P. L. McEuen, N. G. Chopra, A. Zettl, A. Thess, R. E. Smalley. *Science*. **275**, 1922 (1997).
- [87] J.Liu, A.G. Rinzler, H. Dai, J.H. Hafner, R.K. Bradley, P.J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C.B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y. Shon, T.R. Lee, D.T. Colbert, R. E. Smalley. *Science*. **280**, 1253 (1998).
- [88] M. R. Pederson and J. Q. Broughton. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2689 (1992).
- [89] Y. Miyamoto, A. Rubio, X. Blase, M. L. Cohen, S. G. Louie. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2993 (1995).
- [90] M. S. C. Mazzoni, H. Chacham, P. Ordejón, D. S. Portal, J. M. Soler, E. Artacho, *Phys. Rev. B*. **60** 2208 (1999).
- [91] H.S. Chen, A.R. Kortan, R.C. Haddon, M. L. Kaplan, C. H. Chen, M. Mujsce, H. Chou, and D. A. Fleming. *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2956 (1991).



- [92] S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A. M. Rao, L. Gregorian, E. Richter, P. C. Eklund,  
*Phys. Rev. Lett.* **80**, 3779 (1998).