

Nanoestruturas Formadas por Redes Orgânicas Covalentes
Maurisan Alves Lino

Maurisan Alves Lino

**Nanoestruturas Formadas por Redes Orgânicas
Covalentes**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Belo Horizonte, MG, BRASIL
Março de 2007

Nanoestruturas Formadas por Redes Orgânicas Covalentes

Maurisan Alves Lino

Orientador: Prof. Mário Sérgio de Carvalho
Mazzoni

Dissertação de Mestrado apresentada ao
curso de Mestrado em Física da Universidade
Federal de Minas Gerais.

Belo Horizonte, MG, Brasil
Março de 2007

Dedico esta dissertação

a minha mãe e avós.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni, pela amizade, paciência, confiança e orientação responsável durante a realização dessa dissertação.

Aos Professores do grupo de Estrutura Eletrônica, por estarem sempre em busca de melhorar a infraestrutura do Laboratório.

Ao meu irmão André, pelas valiosas discussões e contribuição em nosso mestrado.

Aos meus familiares, em especial a Elane e Francisco, pelo forte estímulo.

Aos amigos: Alex, Alexandre, Héliques, Irismar, Fred, Jonas, Zé Geraldo (Bahiano), Kagimura, Norberto, Joice, Jonathan por estar disponível nas dificuldades computacionais e tantos outros pela amizade e momentos agradáveis.

Aos professores que tive nesses anos de estudo no Mestrado, pela formação acadêmica e pelo exemplo profissional.

A todos do grupo de estrutura eletrônica, pela amizade e apoio.

Ao pessoal da biblioteca e secretaria, pelos serviços prestados.

A FAPEMIG, pelo apoio financeiro durante a realização desta pesquisa.

Enfim, a todos que, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho, aplicamos cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para investigar propriedades eletrônicas e estruturais de redes orgânicas covalentes (COF's). Essas estruturas foram recentemente obtidas experimentalmente, e representam uma nova classe de nanoestruturas porosas compostas apenas por elementos leves (átomos de H, C, B e O). A rede covalente define uma estrutura tipo grafite com poros de tamanhos entre 15-30 Å. Mostramos que as energias de *gap* desses materiais dependem das moléculas que funcionam como as unidades básicas para formar a rede. Investigamos também a estabilidade energética de nanotubos e fullerenos baseados nesses compostos. Os nanotubos são obtidos pelo dobramento de folhas de COF's, e a estabilidade deles é determinada pela comparação de suas energias de *strain* com nanotubos baseados em outros elementos, tais como carbono, GaS e GaSe, e com energias de superfície de fitas de COF's. Além disso, mostramos que um fullereno baseado em COF, com diâmetro em torno de 40 Å, pode também ser estável.

Empregamos a implementação SIESTA da DFT, que faz uso de pseudopotenciais e uma base composta de pseudo orbitais atômicos de alcance limitado.

Abstract

In this work we apply first-principles calculations based on the Density Functional Theory (DFT) to investigate structural and electronic properties of covalent organic frameworks (COF's). These structures were recently obtained experimentally and constitute a new class of porous nanostructures composed only of light elements (H, C, B and O atoms). The covalent framework defines a graphitic-type structure with pore sizes in the range 15-30 Å. We show that the gap energies of these materials depend on the building block molecules that form the framework. Also, we investigate the energetic stability of nanotubes and fullerenes based on these compounds. The nanotubes are obtained by rolling up COF sheets, and their stability is determined by comparison of their strain energy with nanotubes based on other materials, such as carbon, GaS and GaSe, and with surface energies of COF ribbons. Moreover, we show that a fullerene based on COF, with a diameter around 40Å, may also be stable.

We employ the SIESTA implementation of the DFT formalism, which makes use of pseudopotentials and a basis set composed of pseudo atomic orbitals of finite range.

Índice

1	Introdução	1
2	Metodologia	8
2.1	Introdução	8
2.2	A aproximação de Born-Oppenheimer	9
2.3	O Método Variacional	10
2.4	Interação elétron-elétron: aproximações	11
2.4.1	A aproximação de Hartree	11
2.4.2	Método de Hartree-Fock	12
2.4.3	A Teoria do Funcional da Densidade	14
2.5	A Teoria dos Pseudos-Potenciais: aproximação para interação elétron-núcleo	17
2.6	Implementação do método ab-initio: construção do hamiltoniano	21
2.6.1	Tipos de base	24
3	Resultados e discussões	26
3.1	Introdução	26
3.2	Camadas COF-1 e COF-18	26
3.3	Nanotubos baseados nas redes orgânicas covalentes COF-1	29
3.3.1	Módulos de Young	34
3.3.2	Estrutura eletrônica dos nanotubos de COF's	36
3.4	Fullerenos de COF's	38

Lista de Figuras

1.1	Configuração estrutural do fullereno C_{60}	1
1.2	Nanotubos de carbono de múltiplas camadas.	2
1.3	Ligantes usados em redes organometálicas	3
1.4	Ligantes usados em redes organometálicas	3
1.5	Ligantes usados em redes organometálicas	4
1.6	Reação envolvida na síntese das camadas COF-1 e COF-5	4
1.7	Reação que resulta na camada COF-1	5
1.8	Reação que resulta na camada COF-5	5
1.9	Modelo de empilhamento para as camadas COF-1 e COF-5	6
1.10	Síntese e camada resultante da estrutura COF-18	6
2.1	Ilustração de pseudo-potenciais.	18
3.1	Estruturas: COF-1 e COF-18 usada nos cálculos.	27
3.2	Estrutura do grafite.	27
3.3	Estrutura de faixas de energia das redes COF-1 e COF-18.	28
3.4	Localização dos estados próximo ao nível de fermi.	29
3.5	Figura ilustrando a geometria dos nanotubos COF-1.	31
3.6	Célula unitária do COF-1 e unidade básica das estruturas formadas a partir dele	32
3.7	Energia de <i>strain</i> em função do diâmetro para nanotubos.	32
3.8	Energia de <i>strain</i> para nanotubos de carbono e BC_3	33

3.9	Exemplos de fitas que formam os nanotubos <i>armchair</i> e <i>zigzag</i>	34
3.10	Nanotubo COF-1 tipo <i>armchair</i>	34
3.11	Energia em função da variação do comprimento do tubo.	35
3.12	Energia por célula em função do <i>strain</i> (ϵ^2).	36
3.13	Energia por célula em função de ΔL e do <i>strain</i> (ϵ^2) para o nanotubo de carbono (6,6).	37
3.14	Exemplos de faixas de energia para nanotubos tipo <i>armchair</i> e <i>zigzag</i>	37
3.15	Geometria otimizada do fullereno obtido a partir de COF-1.	38

Capítulo 1

Introdução

A investigação de nanoestruturas é um dos temas centrais da ciência dos materiais. Entre as diversas classes, há duas que serão importantes no desenvolvimento dessa dissertação: de um lado, os fullerenos e nanotubos; de outro, as redes porosas.

A pesquisa em fullerenos, da qual a de nanotubos se originou, iniciou-se em 1985 quando a equipe dos pesquisadores Curl, Smalley e Kroto [1] romperam um paradigma no estudo de compostos de carbono: ao tentar entender um experimento no qual um aglomerado de 60 átomos aparecia abundantemente, esses autores rejeitaram explicações baseadas em formas já conhecidas para esse elemento, como longas cadeias atômicas, e propuseram uma nova, pela qual os átomos de carbono se organizavam em uma estrutura fechada formada por hexágonos e pentágonos. Uma bola de futebol é o análogo macroscópico dessa estrutura, que está representada na Fig. 1.1. À família de compostos desse tipo deu-se o nome de fullerenos, e a molécula com 60 átomos recebeu o nome de *buckyball* ou C_{60} . Mais tarde, em experimentos de arco voltaico que visavam aprimorar a técnica

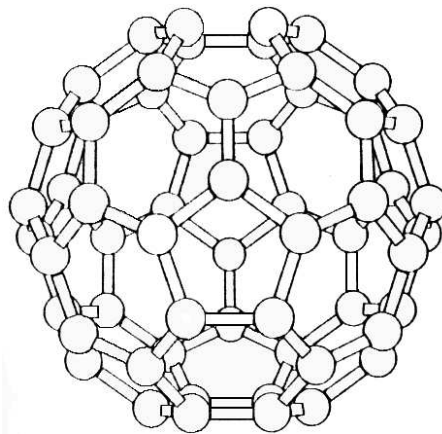


Figura 1.1: Configuração estrutural do fullereno C_{60}

de obtenção dos fullerenos, S. Iijima [2] observou estruturas cilíndricas, de duas ou mais camadas, cada uma das quais podendo ser pensada como folhas de grafeno enroladas na forma de tubos, como pode ser visto na Fig. 1.2. Esses eram os nanotubos de carbono

de paredes múltiplas. A adição de um metal de transição aos eletrodos levou à obtenção de nanotubos de parede única [3]. Paralelamente, resultados teóricos mostraram que essas estruturas, dependendo de aspectos geométricos, podiam se comportar como metais ou semicondutores [4], e que possuíam propriedades mecânicas importantes, como alta resistência a distensões [5]. Os nanotubos passaram a ser candidatos naturais a unidades básicas de circuitos nanoeletrônicos. Além disso, outros experimentos mostravam que os nanotubos de carbono podiam ser preenchidos com diversos outros elementos. Em particular, o armazenamento de hidrogênio [6] em nanotubos passou a ser extensivamente estudado. A partir daí, novos nanotubos e fullerenos foram sintetizados. Mencionamos os nanotubos [7] e fullerenos [8, 9, 10] de nitreto de boro (BN), nanotubos de GaSe, GaS [11], BC_3 [12], entre outros.

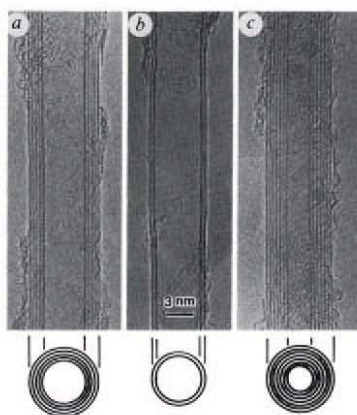


Figura 1.2: Nanotubos de carbono de múltiplas camadas [2].

A década de 90 viu também o surgimento de uma linha de pesquisa voltada para outro tipo de nanoestruturas: as redes porosas [13]. Materiais porosos, como os zeólitos, são extremamente úteis em processos como catálise e separação molecular. No entanto, seria desejável sintetizar materiais porosos nos quais o formato e o tamanho dos poros pudessem ser modulados. Um exemplo das redes sintetizadas foram as organometálicas, conhecidas como MOF's (*metal-organic frameworks*). Nelas, aglomerados de óxidos metálicos são ligados por radicais orgânicos. Alguns tipos de ligantes são mostrados na Fig. 1.3. Tentava-se projetar ligantes que levassem a materiais com propriedades estruturais, magnéticas, elétricas e óticas adequadas para aplicações específicas. O problema era que essas redes organometálicas eram estáveis apenas na presença de solventes. Sem esses, as redes colapsavam. Esse cenário começou a mudar em 1999, quando a equipe de M. O'Keeffe e O. Yagui [14] sintetizou um novo material a partir de óxido de zinco, e que se mantinha estável mesmo na ausência de solvente. Ele é mostrado nas Figs.

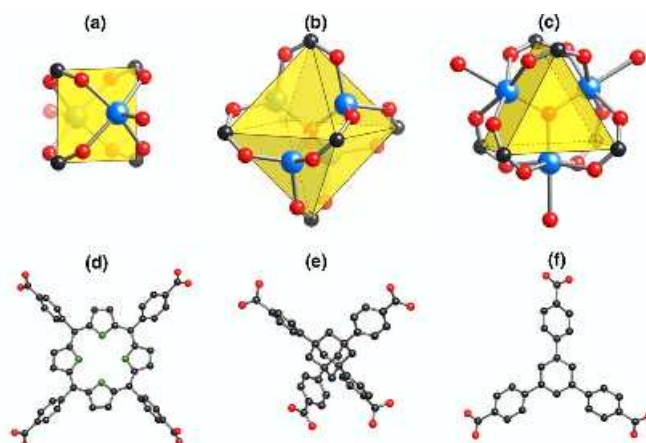


Figura 1.3: Ligantes usados em redes organometálicas [13]

1.4 e 1.5. A partir daí, outros MOF's foram obtidos. Entre eles, um que tem tido grande destaque por sua capacidade de armazenar hidrogênio [15] tem a composição $ZnO_4(BDC)_2$ ($BDC : 1,4 - benzenedicarboxylate$).

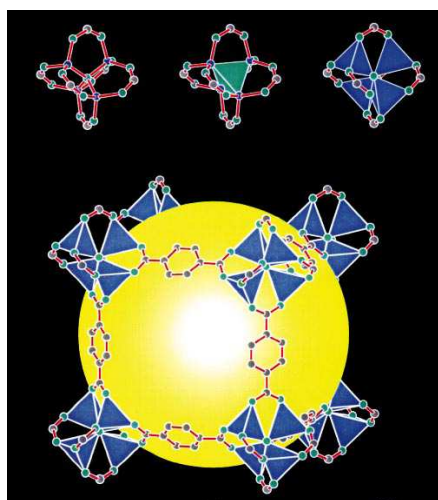


Figura 1.4: Ligantes usados em redes organometálicas [14].

Mais recentemente, em 2005, o grupo de O. M. Yaghi [16] produziu um novo tipo de material poroso, formado apenas por elementos leves, com carbono, hidrogênio, oxigênio e boro. Trata-se das redes orgânicas covalentes, COFs.

O protocolo proposto pelos autores para a síntese dessas estruturas é descrito a seguir. As reações envolvidas na síntese de dois membros da família de COFs, denominados COF-1 e COF-5, são mostrados na Fig. 1.6. Para o COF-1, a idéia vem do processo de

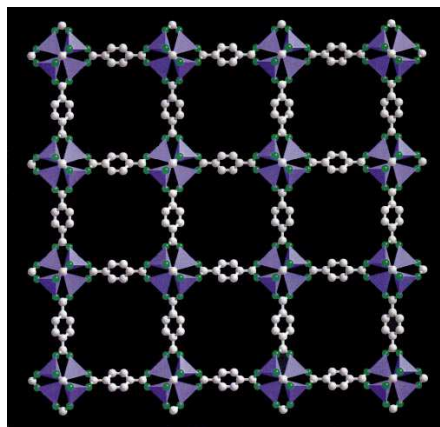


Figura 1.5: Ligantes usados em redes organometálicas [14].

desidratação do ácido borônico. Uma molécula de ácido borônico consiste em um anel hexagonal de átomos de carbono, tendo um átomo de boro ligado a um átomo de carbono de um dos vértices do hexágono. Ligado ao átomo de boro há dois grupos de OH . A reação de desidratação molecular de 3 moléculas de ácido borônico com a perda de 3 moléculas de água tem como resultado uma estrutura planar, com um hexágono central de composição B_3O_3 , e três anéis hexagonais de carbono ligados a ele. O que Côté et al [16] fizeram foi estender essa reação ao ácido diborônico, que tem dois grupos $B(OH)_2$ em vértices opostos do hexágono central de carbono. O resultado da desidratação é uma rede hexagonal, conforme mostra a Fig. 1.7. Reações similares levam a outros tipos de redes, como a COF-5 (Fig. 1.6 (b) e 1.8).

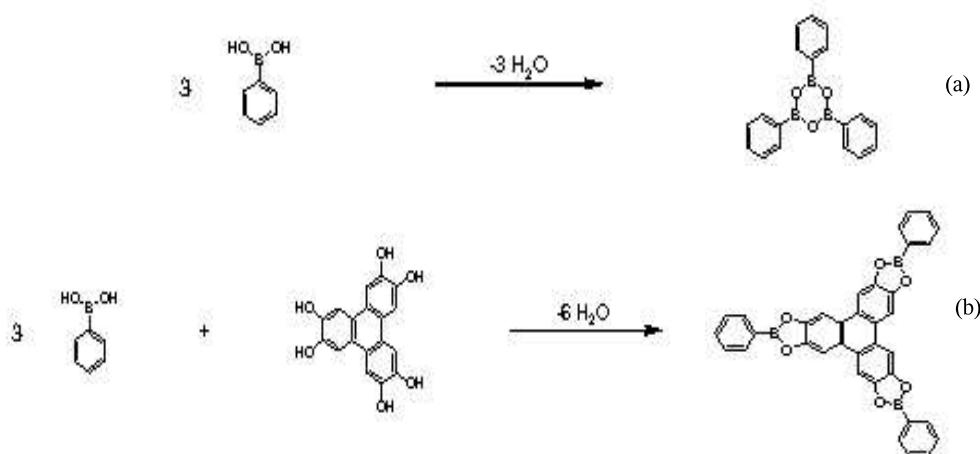


Figura 1.6: Reação envolvida na síntese das camadas (a) COF-1 e (b) COF-5 [16].

Experimentos de difração de raios X conduzidos pelos mesmos autores confirmaram que os sólidos resultantes da síntese eram cristalinos, com estruturas consistentes com os modelos

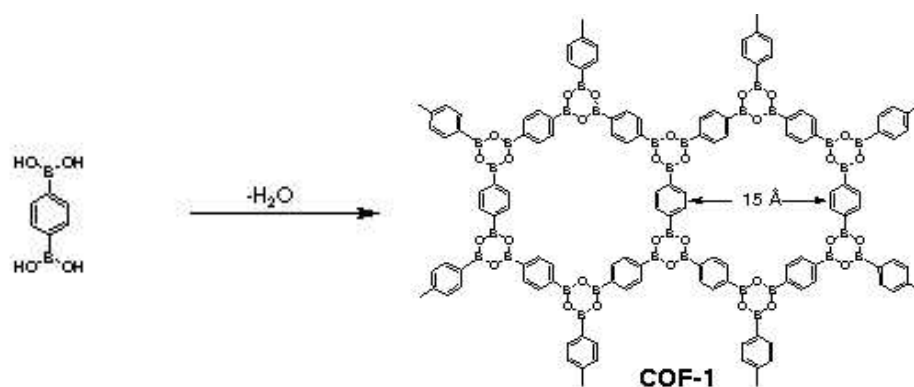


Figura 1.7: Reação que resulta na camada COF-1 [16].

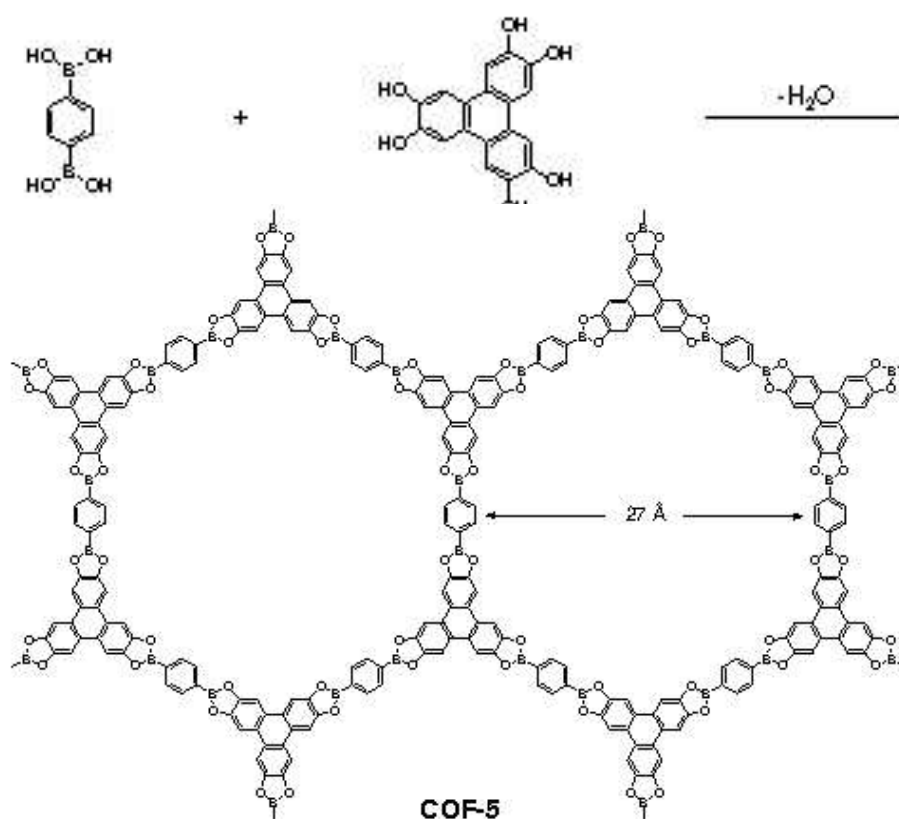


Figura 1.8: Reação que resulta na camada COF-5 [16].

mostrados nas Figs. 1.7 e 1.8.

Baseados ainda nas medidas de raio X, foram propostos dois modelos para o empilhamento das camadas: tipo ABAB... para o COF-1 e do tipo AAA... para o COF-5. A Fig. 1.9 mostra essas duas formas de empilhamento.

Mais recentemente, em 2006, um outro grupo de pesquisadores [17] acrescentou um novo membro à família de COFs. Trata-se do COF-18, sintetizado usando os mesmos princípios e assim denominado devido ao tamanho dos poros, 18 Å. A Fig. 1.10 ilustra a reação de

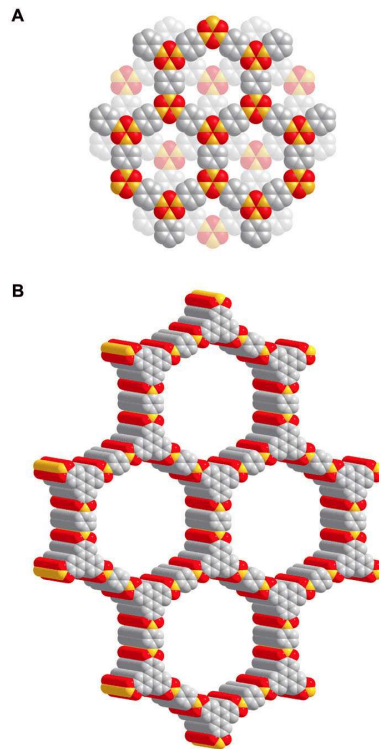


Figura 1.9: Modelo de empilhamento para as camadas (A) COF-1 tipo ABAB... e (B) COF-5 tipo AAA... [16].

síntese e a camada resultante.

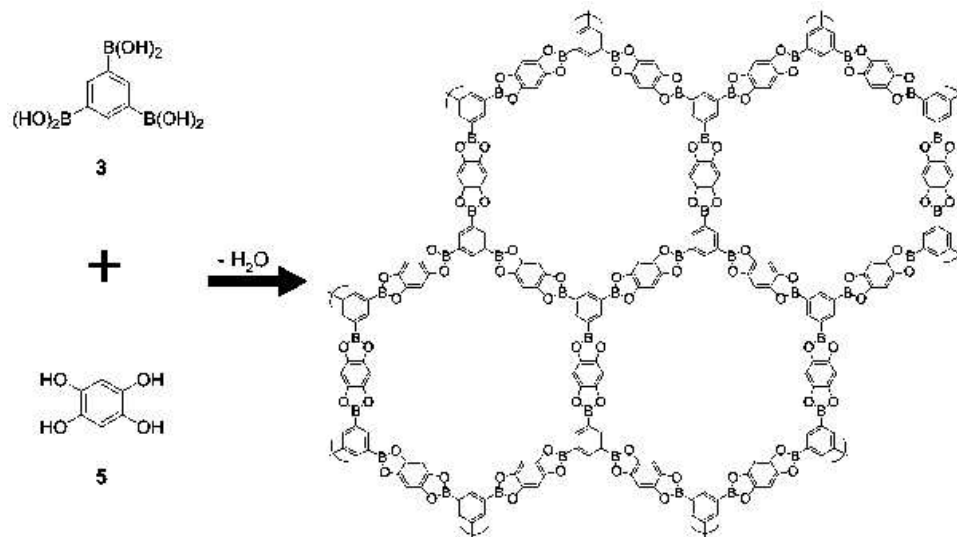


Figura 1.10: Síntese e camada resultante da estrutura COF-18 [17].

Esses resultados experimentais relativos aos COFs constituem a motivação experimental

para a realização dos cálculos desta dissertação. Neles, combinaremos as duas classes de nanoestruturas que apresentamos nesta introdução: partiremos das redes porosas, especificamente das COFs, e investigaremos a possibilidade de formar nanotubos e fullerenos a partir delas. Apresentaremos um critério energético para testar a estabilidade de estruturas tubulares formadas a partir de camadas, e caracterizaremos as propriedades mecânicas dos tubos pela determinação da energia de *strain* e o módulo de Young. Finalmente, caracterizaremos as propriedades eletrônicas de camadas e nanotubos de COFs através de cálculos de estrutura de faixas. Essas discussões serão apresentadas nos capítulos 3 e 4. Antes, no próximo capítulo, discutiremos a metodologia de primeiros princípios que empregamos em nosso estudo.

Capítulo 2

Metodologia

2.1 Introdução

O estudo realizado nesta dissertação foi baseado em cálculos de primeiros princípios, que partem apenas de conhecimentos de Mecânica Quântica e não envolvem nenhum conhecimento prévio sobre o comportamento do sistema. Neste capítulo, mostraremos como tal método pode ser implementado.

Para descrever um sistema quântico qualquer, faz-se necessário resolver a equação de Schrödinger, cuja forma independente do tempo é [18]:

$$H|\Psi\rangle = \varepsilon|\Psi\rangle \quad (2.1)$$

onde $|\Psi\rangle$ é a função de onda do sistema, ε é a autoenergia e H é o operador Hamiltoniano do problema.

No caso de átomos, moléculas e sólidos que são sistemas quânticos de nosso interesse, a função de onda $|\Psi\rangle$ será função de todas as coordenadas nucleares e eletrônicas (indicadas por \vec{R} e \vec{r} , respectivamente). O Hamiltoniano H para um sistema de N elétrons e M núcleos pode ser escrito como:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

na qual M_A e Z_A são a massa e o número atômico do núcleo A , respectivamente. Os operadores ∇_i^2 e ∇_A^2 envolvem diferenciações em relação às coordenadas eletrônicas e nucleares nessa ordem, de tal maneira que o primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons, o segundo termo a energia cinética dos núcleos. O terceiro corresponde à atração coulombiana entre os elétrons e núcleos e $r_{iA} = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$. O quarto e quinto termos representam as repulsões elétron-elétron e núcleo-núcleo respectivamente. Essa equação, escrita em unidades atômicas, onde \hbar, e, m_e e $4\pi\varepsilon_0$ assumem valores unitários, poderia ser resolvida com certa facilidade, caso não existissem os acoplamentos entre as

diferentes variáveis. Assim o cerne do modelo de partículas independentes é a construção de um modelo físico-matemático que permita, tanto quanto possível, que as dificuldades criadas por estes acoplamentos de variáveis sejam contornadas.

Nas seções seguintes serão mencionadas e discutidas as aproximações usadas na resolução da equação de Schrödinger.

2.2 A aproximação de Born-Oppenheimer

A solução da equação de Schrödinger (2.1) torna-se inviável devido aos inúmeros acoplamentos existentes no sistema. Dessa forma, faz-se necessário recorrer à aproximações para que seja possível resolvê-la. A primeira delas é a aproximação de Born-Oppenheimer [18], responsável pela separação dos movimentos dos elétrons e dos núcleos. Basicamente, ela parte do princípio de que os elétrons movem-se bem mais rapidamente que os núcleos, de maneira que estes podem ser considerados como fixos. Portanto, do ponto de vista dos elétrons, é uma boa aproximação considerá-los sob um campo de núcleos fixos e suas posições dependerem das diferentes configurações desses núcleos. Com isso, anula-se a energia cinética dos núcleos na equação (2.2) e a repulsão núcleo-núcleo torna-se uma constante. O Hamiltoniano resultante é o Hamiltoniano eletrônico que descreve o movimento de N elétrons no campo de M núcleos fixos, dado por:

$$H_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

A função de onda eletrônica $|\Psi_{elec}\rangle$, solução da equação de Schrödinger para esse Hamiltoniano, dependerá explicitamente das coordenadas eletrônicas \vec{r}_i e parametricamente das coordenadas nucleares \vec{R}_A , $|\Psi_{elec}\rangle = \Psi(\vec{r}_i; \vec{R}_A)$. Obedece, portanto, à seguinte equação:

$$H_{elec}|\Psi_{elec}\rangle = \varepsilon_{elec}|\Psi_{elec}\rangle \quad (2.4)$$

A energia total, ε_{total} , para uma configuração nuclear \vec{R}_A é dada por:

$$\varepsilon_{total}(\vec{R}_A) = \varepsilon_{elec}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.5)$$

Para o movimento nuclear, mostra-se em [19] que $\varepsilon_{total}(\vec{R}_A)$ é a energia potencial efetiva para o Hamiltoniano nuclear, logo:

$$H_{nuclear} = \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \varepsilon_{total}(\vec{R}_A) \quad (2.6)$$

Para continuarmos estudando as aproximações que sucedem, é necessário que tenhamos o conhecimento de um importante método de cálculo na Mecânica Quântica, o método variacional. E como consideraremos somente o problema eletrônico, o subscrito *elec* será omitido adiante.

2.3 O Método Variacional

Em situações em que não é possível determinar a solução exata da equação de Schrödinger, o método variacional é de grande utilidade. A fim de explicar o método variacional [20], vamos considerar uma função de onda $\bar{\Psi}$ normalizada, ou seja, $\int |\bar{\Psi}|^2 dx = 1$. Podemos expandir essa função em uma série de autofunções de energia, ou seja:

$$\bar{\Psi} = \sum_n A_n \Psi_n. \quad (2.7)$$

Lembrando que Ψ_n é uma autofunção, ela deve satisfazer à equação de Schrödinger:

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n. \quad (2.8)$$

Nessas condições, o valor esperado de H para a função $\bar{\Psi}$ é dada por:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \int \bar{\Psi}^* H \bar{\Psi} dx = \\ &= \sum_n \sum_m A_n^* \left(\int \Psi_n H \Psi_m dx \right) A_m = \end{aligned} \quad (2.9)$$

$$= \sum_n \sum_m A_n^* A_m E_m \int \Psi_n \Psi_m dx. \quad (2.10)$$

A condição de ortonormalidade indica que para $n \neq m$ temos $\int \Psi_n \Psi_m dx = 0$, e para $n = m$ temos $\int \Psi_n \Psi_m dx = 1$, então a equação (2.10) fica reduzida a:

$$\langle H \rangle = \sum_n E_n |A_n|^2. \quad (2.11)$$

Na sequência, substitui-se cada autovalor E_n em (2.11) pelo autovalor de mais baixa energia, E_0 , obtendo-se assim a seguinte desigualdade:

$$\langle H \rangle \geq \sum_n E_0 |A_n|^2 = E_0 \sum_n |A_n|^2. \quad (2.12)$$

Uma vez que $\sum_n |A_n|^2 = 1$, pois a função de onda é normalizada, chega-se a seguinte expressão:

$$E_0 \leq \langle H \rangle = \int \bar{\Psi}^* H \bar{\Psi} dx \quad (2.13)$$

No caso em que $\bar{\Psi}$ não é normalizada, pode-se reescrever (2.13) como:

$$E_0 \leq \frac{\int \bar{\Psi}^* H \bar{\Psi} dx}{\int |\bar{\Psi}|^2 dx} \quad (2.14)$$

Este método é usado para calcular um limite superior para um autovalor de energia do estado fundamental. Nesse contexto, a função $\bar{\Psi}$ é construída como sendo dependente de um certo número de parâmetros ajustáveis, e a minimização da integral em (2.14) em relação a esses parâmetros fornece uma estimativa para E . Assim, quanto mais próximo a função estiver do que seria a função de onda real, melhor será o resultado obtido. O método variacional geralmente é aplicado ao estado fundamental, embora não haja restrição formal ao seu uso para estados excitados.

2.4 Interação elétron-elétron: aproximações

2.4.1 A aproximação de Hartree

Nessa aproximação, considera-se que a interação elétron-elétron sentida por um elétron i seja a de um potencial de campo médio devido a todos os outros elétrons, de maneira que o Hamiltoniano H seja aproximado por um Hamiltoniano de campo médio [21]:

$$H \simeq H_{CM} = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (2.15)$$

onde $h(i)$ é o Hamiltoniano para um elétron. Dessa maneira, a tentativa de solução mais simples para a auto-função total pode ser escrita como um produto de auto-funções de um elétron, que dependem das coordenadas espaciais \vec{r}_i :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Phi_1(\vec{r}_1) \Phi_2(\vec{r}_2) \dots \Phi_N(\vec{r}_N) \quad (2.16)$$

Assim, aplicando o método variacional, adotando (2.16) como função tentativa, podemos obter a equação de Hartree, quando fazemos uma pequena variação arbitrária em Ψ , com

a restrição de manter $\int \Psi^* \Psi dr = 1$. Procuramos então o mínimo de energia fazendo: $\delta \left[E(\Psi) - \sum_i \varepsilon_i \int |\Phi_i(\vec{r})|^2 dr \right] = 0$, o que resultará na equação:

$$h_i \Phi_i(\vec{r}) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j \neq i} \int \frac{|\Phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right) \Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \quad (2.17)$$

Nessa equação, o último termo em parênteses é o potencial de Hartree V_H , indicando que cada elétron interage com a distribuição eletrônica $|\Phi_j|^2$ de cada um dos demais elétrons. Esta maneira de propor a função de onda total como um produto simples de funções de um elétron é totalmente não correlacionada, ou seja, a probabilidade de achar simultaneamente o elétron 1 em \vec{r}_1 , o elétron 2 em \vec{r}_2 e etc, é dada simplesmente pelo produto da probabilidade de achar o elétron 1 em \vec{r}_1 vezes a probabilidade de achar o elétron 2 em \vec{r}_2 e etc. Além disso, não é anti-simétrica com relação a troca de coordenadas \vec{r} de dois elétrons (princípio da exclusão de Pauli). Como estamos lidando com um sistema de muitos elétrons (férmions), a função de onda total deve ser anti-simétrica, e a forma de contornar esse problema é tratada no método de Hartree-Fock.

2.4.2 Método de Hartree-Fock

Como mencionado antes, a aproximação de Hartree não leva em conta a indistinguibilidade de partículas quânticas. E uma maneira de incluir esse postulado foi proposta por John Slater, mostrando que as propriedades exigidas para a função de onda são observadas escrevendo-se essa função como um determinante, cujos elementos são os spin-orbitais [18]. A função escrita nesse formato recebe o nome de determinante de Slater:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_1(\vec{x}_2) & \cdots & \phi_1(\vec{x}_n) \\ \phi_2(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \phi_2(\vec{x}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(\vec{x}_1) & \phi_n(\vec{x}_2) & \cdots & \phi_n(\vec{x}_n) \end{vmatrix} \quad (2.18)$$

Em \vec{x} estão incluídas as coordenadas espaciais \vec{r} e de spin s , $\phi_i(\vec{x})$ é o spin-orbital do elétron i dado pelo produto do orbital espacial $\Phi_i(\vec{r})$ com as funções de spin “up” $\alpha(s)$ ou “down” $\rho(s)$, sendo estas completas e ortonormais.

Com a função tentativa na forma de um determinante de Slater, podemos aplicar o princípio variacional para obter as equações que descrevem o movimento do elétron independente. De forma análoga ao que se fez para os simples produtos de Hartree, equação (2.16), minimizando a energia total E do sistema com relação aos spins-orbitais, obtém-se um conjunto de equações, conhecidas como equações de Hartree-Fock:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_j \int \frac{|\phi_j(\vec{x}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{x}' \right) \phi_i(\vec{x}) +$$

$$- \sum_j \phi_j(\vec{x}) \int \frac{\phi_j^*(\vec{x}')\phi_i(\vec{x}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{x}' = \varepsilon_i \phi_i(\vec{x}), \quad (2.19)$$

que tem a forma de uma equação de autovalores:

$$f(i)\phi_i(\vec{x}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{x}) \quad (2.20)$$

com $f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V^{HF}(i)$. E em $V^{HF}(i)$ está o potencial efetivo sentido por um elétron i devido a todos os outros. Além do potencial de Hartree, esse potencial efetivo inclui o termo de *exchange* que surge da anti-simetria da função de onda e que leva à correlação entre elétrons de spins paralelos. As equações de Hartree-Fock podem ser resolvidas por uma metodologia auto-consistente:

- Define-se um conjunto $\{\phi_i\}$ inicial;
- Calcula-se $V^{HF}(i)$;
- Resolve-se a equação de autovalores (2.20), obtendo um novo conjunto de spins-orbitais;
- Usando este novos spins-orbitais, obtem-se novos $V^{HF}(i)$ e repete-se o procedimento até a autoconsistência ser alcançada.

A aproximação de Hartree-Fock não inclui efeitos de correlação entre elétrons de spins opostos. Para isso, é necessário considerar a função de onda exata, pelo fato de um único determinante de Slater não ser o suficiente para expandir a função de onda multieletrônica.

Uma base completa [18] para a expansão da função de onda exata é formada pelo conjunto de determinantes que podem ser obtidos quando também se leva em conta os estados excitados:

$$|\Psi_i\rangle = C_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ra} C_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b,r<s} C_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c,r<s<t} C_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots$$

onde $|\Psi_a^r\rangle$ é o determinante no qual o spin orbital ϕ_a foi substituído pelo spin orbital excitado ϕ^r . Quando essa série é truncada em algum termo, temos a chamada interação de configurações (*configuration interaction*, CI). Este método leva a um problema de alto custo computacional e praticável somente para sistemas muito simples. Para esse efeito e o de *exchange*, usaremos um método que seja viável computacionalmente, a Teoria do Funcional da Densidade.

2.4.3 A Teoria do Funcional da Densidade

Na busca de uma teoria que tornasse mais viável cálculos de estrutura eletrônica, um caminho diferente foi trilhado por Walter Kohn. As diferenças podem ser evidenciadas com uma regressão aos primórdios da mecânica quântica. Uma alternativa simples para a equação de Schrödinger foi proposta por H. L. Thomas e Enrico Fermi em 1927, conhecida como a aproximação de Thomas-Fermi [22]. Nesta aproximação, ao invés da função de onda do sistema, considera-se a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. A energia total E do sistema é escrita como um funcional de $\rho(\vec{r})$, ou seja, $E[\rho(\vec{r})]$. Uma simplificação drástica e admirável: a equação para um sistema de N elétrons, e portanto, com $3N$ coordenadas independentes, é reduzida pela aproximação de Thomas-Fermi a um problema em 3 dimensões apenas. Algumas observações sobre a aproximação de Thomas-Fermi e o formalismo de Schrödinger são pertinentes. Cálculos com a equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos requerem a solução de integrais envolvendo, simultaneamente, coordenadas de um elétron ou de dois elétrons, com recorrências a espaços de três e seis dimensões, respectivamente. Sendo os elétrons partículas indistinguíveis, percebe-se que bastaria conhecer as funções de distribuição de um e dois elétrons para calcular essas integrais. Logo, pode-se argumentar que a equação de Schrödinger, ao considerar as coordenadas de todos os elétrons simultaneamente, contém mais informação do que o necessário.

Inicialmente, a aproximação de Thomas-Fermi não foi muito bem sucedida. Metodologias originadas desta aproximação, entre as quais cita-se o método $X\alpha$ desenvolvidos por Slater e colaboradores [23], não produziram impactos que justificassem mudanças no caminho trilhado para a resolução da equação de Schrödinger diretamente.

Este panorama começou a mudar a partir da contribuição de Walter Kohn. Em 1964, Hohenberg e Kohn publicam o trabalho *Inhomogeneous electron gas* [24], no qual demonstram um teorema importante: a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\vec{r})$ é determinada de forma unívoca, a menos de uma constante aditiva, a partir de um potencial externo $v(\vec{r})$. Ou seja, estes autores provaram a existência de uma teoria de Thomas-Fermi exata. Em um trabalho posterior, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Kohn e Sham deduzem as equações necessárias para calcular a

densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ utilizando procedimentos baseados no método variacional [25], resultando em um segundo teorema: O valor mínimo do funcional energia $E[\rho]$ é a energia do estado fundamental e a densidade com a qual se obtém esse mínimo é a densidade exata de uma partícula no estado fundamental. Esta metodologia recebe a denominação de Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Cabe ressaltar que a viabilidade da DFT depende do conhecimento do funcional $E[\rho(\vec{r})]$ que expressa a energia total E do sistema em função de $\rho(\vec{r})$.

O grande impacto da DFT está relacionado com o fato dessa teoria produzir resultados superiores aos obtidos com o método de Hartree-Fock, a um custo computacional muito menor. Novas facilidades computacionais, implementadas em programas, apoiadas por uma fundamentação teórica consistente, tem incentivado a utilização da DFT na investigação de propriedades eletrônicas de sistemas poliatômicos. Exemplos incluem o estudo do sítio ativo de enzimas, reações em superfície, propriedades de catalisadores, propriedades eletrônicas de sólidos, polímeros, etc. [26, 27, 28].

Então vejamos agora como se desenvolve essa teoria, fundamentada nos teoremas anteriores para o cálculo da energia total de um sistema.

Para um sistema contendo muitos elétrons em um potencial externo $v(\vec{r})$, a função de onda Ψ , a densidade eletrônica $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \Psi_i^*(\vec{r})\Psi_i(\vec{r})$ e demais propriedades do estado fundamental desse sistema, são obtidas pela solução da equação de Schrödinger de muitas partículas. Sendo que $v(\vec{r})$ define o Hamiltoniano do sistema, todas as propriedades anteriores são funcionais de $v(\vec{r})$. Hohenberg e Kohn (1964) demonstraram que $v(\vec{r})$ é um funcional único de $\rho(\vec{r})$. Assim a energia total do sistema pode ser definida como um funcional de $\rho(\vec{r})$:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + T[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.21)$$

onde:

- O primeiro termo é a contribuição do potencial externo $v(\vec{r})$;
- O segundo termo representa a interação coulombiana clássica (termo de Hartree);
- O terceiro termo $T[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \Psi_i^*(\vec{r})\nabla^2\Psi_i(\vec{r})d\vec{r}$ é a energia cinética de um sistema fictício de N elétrons não interagentes, com a mesma densidade eletrônica do sistema original.

- O quarto termo é a energia que completa $E[\rho]$, definido como energia de *exchange*-correlação do sistema original.

Para obtermos as equações que descrevem o estado fundamental do sistema, aplicamos o método variacional. Assim $\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = 0$, quando são feitas pequenas variações arbitrárias em $\rho(\vec{r})$, sujeita a restrição de manter fixo o número de partículas, ou seja, $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$. O problema é equivalente a encontrar o extremo do funcional de Lagrange $L[\rho]$ dado por:

$$L[\rho] = E[\rho] - \sum_i \varepsilon_i \int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.22)$$

Então com $\frac{\delta L[\rho]}{\delta \rho} = 0$ e lembrando que para um funcional $F[\rho] = \int f(\rho(\vec{r})) d\vec{r}$, sua derivada funcional é:

$$\frac{\delta F}{\delta \rho} = \frac{df}{d\rho}, \quad (2.23)$$

e usando também: $\frac{T[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta T}{\delta \Psi_i^*} \frac{\delta \Psi_i^*}{\delta \rho} = -\frac{1}{\Psi_i} \frac{\nabla^2}{2} \Psi_i$, obtemos as equações de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i, \quad e \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (2.24)$$

Essas equações devem ser resolvidas 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.

Dessa forma, as equações de Kohn-Sham representam o mapeamento de um sistema de muitos elétrons interagentes em um sistema de elétrons não interagentes, movendo-se em um potencial efetivo devido a todos os outros elétrons, dado por:

$$v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.25)$$

A expressão correspondendo a energia total eletrônica, obtida através das equações (2.21) e (2.24), é:

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] - \int \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.26)$$

Um ponto crucial no formalismo do DFT é o fato do funcional E_{xc} não ser conhecido, caso contrário, teríamos a solução exata do problema de muitos corpos. Portanto, para tornar o formalismo aplicável ao estudo de sistemas físicos, devemos proceder a uma procura de aproximações satisfatórias para E_{xc} .

Existem várias aproximações para E_{xc} , duas delas são conhecidas como LDA (*Local Density-functional Approximation*) e GGA (*Generalized Gradient Approximation*).

Na aproximação LDA, a energia de *exchange*-correlação de um sistema eletrônico é construída assumindo que a energia de *exchange*-correlação por elétron do sistema em um ponto \vec{r} , ε_{xc} , é igual a energia de *exchange*-correlação por elétron de um gás homogêneo que tem a mesma densidade em um ponto \vec{r} . Desta forma:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.27)$$

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\partial \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad \text{com :} \quad (2.28)$$

$$\varepsilon_{xc}(\vec{r}) = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] \quad (2.29)$$

A aproximação LDA assume que o funcional *exchange*-correlação é puramente local. E a energia $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ é obtida a partir de cálculos Monte Carlo [29] em um volume finito de condições de contorno periódicas, e a energia por elétron é extrapolada para um volume infinito.

Quando lidamos com sistemas reais, a densidade de carga não é homogênea e a aproximação LDA não é mais uma boa aproximação para sistemas em que $\rho(\vec{r})$ varia fortemente. Desse modo, pode-se melhorar a aproximação local substituindo $\varepsilon_{xc}(\vec{r})$ na equação (2.27), por um funcional F_{xc} que não dependa somente de $\rho(\vec{r})$, mas também do gradiente da densidade de carga $\nabla\rho(\vec{r})$. Isso dá origem à aproximação GGA [30]:

$$E_{xc}[\rho] = E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r})F_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))d\vec{r} \quad (2.30)$$

Em seguida, abordaremos a teoria de pseudo-potencial.

2.5 A Teoria dos Pseudos-Potenciais: aproximação para interação elétron-núcleo

Com o intuito de simplificar os cálculos de estrutura eletrônica, desenvolveu-se a teoria de pseudo-potenciais [31, 32, 33]. Sua base física reside no fato de que os elétrons

mais internos, do caroço, estão mais fortemente ligados, mais próximos dos núcleos e não participam na formação das ligações químicas, assim as funções de onda que os representam, praticamente não se alteram quando o átomo é colocado em diferentes ambientes químicos. Já os elétrons de valência, são os responsáveis pelas ligações químicas. Dessa forma, uma aproximação razoável é substituir o forte potencial iônico e os elétrons de caroço por um pseudo-potencial agindo em pseudo-funções de onda de valência. Uma representação disso, é ilustrada na Fig. 2.1.

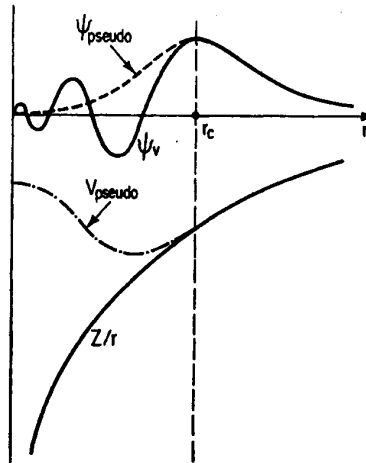


Figura 2.1: ilustração esquemática do potencial iônico de todos os elétrons (linhas sólidas) e pseudo-potencial eletrônico (linhas tracejadas) e suas correspondentes funções de onda. O raio a partir do qual as funções de onda real e pseudo se igualam é designado r_c .

Para a construção dos pseudo-potenciais, primeiramente resolve-se a equação radial de Kohn-Sham para o átomo em questão:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(\rho, r) \right) r R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} r R_{nl}(r), \quad (2.31)$$

na qual:

- n é número quântico principal e l é o momento angular;
- $V(\rho, r)$ é a soma do potencial iônico $\left(-\frac{Z}{r}\right)$, de Hartree $V_H(\rho, r)$ e o de *exchange*-correlação;
- $R_{nl}(r)$ é a função de onda atômica radial.

Determinando-se R_{nl} e ε_{nl} , a forma real da função de onda oscilatória dentro da região de caroço é substituída por uma função analítica conveniente [32, 33]:

$$F(r) = rR_l^{ps}(r) = r[r^l f(r)], \quad (2.32)$$

na qual $R_l^{ps}(r) = \Psi_{pseudo}$, com n omitido, é a pseudo-função de onda radial na região de caroço e $f(r)$ é escolhida de forma a não gerar um potencial singular. Esta pode ser uma função exponencial dada por: $f(r) = e^{p(r)}$, sendo $p(r)$ um polinômio [33]: $p(r) = C_0 + C_2r^2 + C_4r^4 + C_6r^6 + C_8r^8 + C_{10}r^{10} + C_{12}r^{12}$.

Para a determinação dos coeficientes de $p(r)$, aplicam-se as condições abaixo[32, 34]:

1. Os autovalores de valência reais e os pseudo-autovalores devem ser equivalentes para a configuração atômica de referência escolhida:

$$\varepsilon_l^{ps} = \varepsilon_l^{real} \quad (2.33)$$

2. As pseudo-funções de valência normalizadas devem ser iguais as funções de onda reais além de um raio de corte $r = r_c$. Isso assegura que a pseudo-função de onda “encontra” a função de onda real de modo contínuo e diferenciável em r_c :

$$R_l^{ps}(r) = R_l^{real}(r), \quad r > r_c \quad (2.34)$$

3. A condição anterior implica que $\int_0^{r_c} |R_l^{ps}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{real}(r)|^2 r^2 dr$, ou seja, a carga contida na esfera de raio r_c é igual para as duas funções de onda (conservação da norma). Isto garante pelo teorema de Gauss, que o potencial eletrostático produzido fora de r_c será o mesmo para a real e pseudo distribuição de carga.
4. A derivada logarítmica da pseudo-função de onda e real de sua primeira derivada em relação a energia convergem para $r > r_c$. Esta exigência garante a reprodução das propriedades de espalhamento, já que a diferença de fase entre a onda incidente e a espalhada está relacionada a derivada logarítmica.

As propriedades (3) e (4) são cruciais para o pseudo-potencial ter uma ótima transferabilidade entre uma variedade de ambientes químicos.

Desde que o Hamiltoniano atuando nas pseudo-funções de onda deve produzir um mesmo autovalor ε_l , temos da equação radial de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{ps}(r) \right) rR_l^{ps}(r) = \varepsilon_l rR_l^{ps}(r), \quad (2.35)$$

O pseudo-potencial na região de caroço é obtido invertendo-se a equação acima:

$$V^{ps}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}} \frac{d^2}{dr^2}(rR_l^{ps}). \quad (2.36)$$

Para utilizarmos o pseudo-potencial em diversos ambientes químico, devemos remover a blindagem dos elétrons de valência, já que essa depende do ambiente químico em que o pseudo-potencial está. Assim o pseudo-potencial resultante é o pseudo potencial iônico, que podemos então usá-lo num procedimento auto consistente para determinar a blindagem eletrônica em outros ambientes. Isto é feito subtraindo de $V_{ps}(r)$ a contribuição do potencial de Hartree (V_H^{ps}) e de *exchange*-correlação (V_{xc}^{ps}), do potencial blindado calculado a partir das pseudo-funções de onda de valência (PS), dessa forma cada componente do momento angular da PS sentirá um potencial diferente

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V^{ps}(r) - V_H^{ps} - V_{xc}^{ps}(r) \quad (2.37)$$

O operador potencial iônico é:

$$\hat{V}_{ion,l}^{ps}(r) = V_{ion,local}^{ps}(r) + \sum_l V_{semi}^l(r) |l\rangle \langle l|, \quad (2.38)$$

com:

- $V_{ion,local}^{ps}(r)$ sendo a parte local (independente de l) e de longo alcance que depende apenas da distância do núcleo.
- $V_{semi}^l(r) |l\rangle \langle l| = (V_{ion,l}^{ps}(r) - V_{ion,local}^{ps}(r)) |l\rangle \langle l|$ sendo a parte não local do potencial total (radialmente local e dependente de l) de curto alcance.

O potencial semilocal ($V_{semi}^l(r)$) pode ser transformado em uma forma não local usando o procedimento de Kleinman e Bylander [35]:

$$V_l^{KB}(r) = \frac{|V_{semi}^l(r)\phi_l^{PS}\rangle \langle \phi_l^{PS}V_{semi}^l(r)|}{\langle \phi_l^{PS}|V_{semi}^l(r)|\phi_l^{PS}\rangle}, \quad (2.39)$$

onde ϕ_l^{PS} é a pseudofunção de onda atômica, incluindo a componente do momento angular para a qual o pseudo-potencial foi calculado.

Fazendo $\hat{V}_{NL}^{ps} = \sum_l V_l^{KB}$, temos:

$$\hat{V}_{ion}^{ps} = V_{ion,local}^{ps} + \hat{V}_{NL}^{KB} \quad (2.40)$$

Esta separação do pseudo-potencial em parte local e não local aumenta bastante a eficiência dos códigos computacionais que utilizam pseudo-potenciais.

2.6 Implementação do método ab-initio: construção do hamiltoniano

Com a teoria de pseudo-potenciais, somente elétrons de valência devem ser considerados, e os potenciais devido aos núcleos devem ser substituídos por pseudo-potenciais. Dessa forma as equações de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i, \quad e \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (2.41)$$

sob a separação em potenciais locais (longo alcance) e não locais (curto alcance) para o potencial \hat{V}_{ion}^{ps} segundo o esquema de Kleinman-Bylander [35], se transforma em:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_I [V_{local}^{ps}(\vec{r} - \vec{R}_I) + \hat{V}_{NL}^{KB}(\vec{r} - \vec{R}_I)] + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i, \quad (2.42)$$

com I sendo o índice de um átomo.

O objetivo agora consiste em, dada uma base na qual serão expandidos os auto-estados Ψ_i , encontrar os elementos de matriz do hamiltoniano e a energia do estado fundamental.

O primeiro passo é a escolha da base [36]. A base utilizada será formada por pseudo-orbitais de valência, obtidos na aproximação de pseudo-potenciais em cálculos atômicos ab-initio.

A parte local do pseudo-potencial é um operador de longo alcance, o que implica na existência de elementos de matriz não nulos entre um átomo e um número elevado de vizinhos. Para contornar esse 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 :

$$\phi(\vec{r})|_{r=r_c} = 0 \quad (2.43)$$

Em termos da base escolhida, os estados eletrônicos Ψ_i que definem o estado fundamental do sistema, podem ser expandidos como segue:

$$|\Psi_i\rangle = \sum C_{i\mu} |\phi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_I)\rangle. \quad (2.44)$$

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

O passo a seguir é evitar trabalhar com os termos de longo alcance do potencial de Hartree e do pseudo-potencial ($\sum_I V_{local}^{ps}(\vec{r} - \vec{R}_I)$), 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:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}), \quad (2.45)$$

onde $\rho_0(\vec{r})$ é uma densidade de referência, escolhida como sendo a soma das densidades eletrônicas de valência dos átomos neutros:

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_I \rho_I^{AN}(\vec{r} - \vec{R}_I), \quad (2.46)$$

e $\delta\rho(\vec{r})$ é a diferença entre a densidade real e a densidade de referência, de forma que não se perde a generalidade ao se fazer a separação (equação 2.45).

Com isso, calcula-se o potencial de Hartree em função de ρ_0 e $\delta\rho$:

$$V_H^\rho(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = \int \frac{\delta\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \sum_I \int \frac{\rho_I^{AN}(\vec{r}' - \vec{R}_I)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (2.47)$$

Podemos então escrever o hamiltoniano de Kohn-Sham como:

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum V_{AN}(\vec{r} - \vec{R}_I) + \sum \hat{V}_{NL}^{KB}(\vec{r} - \vec{R}_I) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (2.48)$$

onde definimos o potencial de átomo neutro de um dado átomo em \vec{R}_I como:

$$V_{AN}(\vec{r} - \vec{R}_I) = \int \frac{\rho_I^{AN}(\vec{r}' - \vec{R}_I)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{local}^{ps}(\vec{r} - \vec{R}_I). \quad (2.49)$$

Agora temos um hamiltoniano e uma base de curto alcance. Os elementos de matrizes da energia cinética $T_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \phi_\nu \rangle$, *overlap* $S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle$, e $\langle \phi_\mu | \hat{V}_{NL}^{KB}(\vec{r} - \vec{R}_I) | \phi_\nu \rangle$, envolvem integrais de dois e três centros, são independentes de $\rho(\vec{r})$ [37] e tabelados em função das distâncias interatômicas.

Para calcular o elemento de matriz da energia cinética escrito na forma:

$$T_{\mu\nu} = \left\langle \phi_\mu \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \phi_\nu(\vec{r} - d\vec{z}) \right\rangle, \quad (2.50)$$

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 $d \geq 2r_c$. As mesmas considerações são tomadas para o caso da matriz *overlap* $S_{\mu\nu}$.

A integral de três centros do termo V_{AN} , tem uma definição 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_{AN} seja de curto alcance. Assim a integral:

$$\langle \phi_\mu(\vec{r} - \vec{r}_1) | V_{NA}(\vec{r} - \vec{r}_3) | \phi_\nu(\vec{r} - \vec{r}_2) \rangle, \quad (2.51)$$

é zero, a menos que as três condições sejam satisfeitas simultaneamente:

$$|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| < 2r_c, \quad |\vec{r}_2 - \vec{r}_3| < 2r_c, \quad |\vec{r}_1 - \vec{r}_3| < 2r_c. \quad (2.52)$$

Os termos de Hartree e de exchange (os dois últimos da equação 2.48) são dependentes de ρ e calculados com ρ e $\delta\rho$ definidos em cada ponto de uma malha no espaço real tridimensional. O potencial de Hartree é obtido através da equação de Poisson, computada no espaço recíproco, uma vez que essa possui uma forma mais simples nesse espaço.

A energia total dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade e de pseudo potenciais é dada por:

$$E_{total} = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] - \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \sum_I \sum_{I' > I} \frac{Z_I Z_{I'}}{|\vec{R}_I - \vec{R}_{I'}|}, \quad (2.53)$$

onde a densidade eletrônica refere-se somente aos elétrons de valência e Z é a pseudo-carga nuclear, dada pelo número de elétrons de valência do átomo. O último termo da equação é de longo alcance e novamente precisamos evitar seu cálculo direto. Para torná-lo de curto alcance, deve-se somar e subtrair a auto-energia de Hartree da densidade de carga do átomo neutro. Rearranjando os termos temos:

$$E_{total} = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] - \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \left[\sum_I \sum_{I' > I} \frac{Z_I Z_{I'}}{|\vec{R}_I - \vec{R}_{I'}|} - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \right] \quad (2.54)$$

com o termo em colchetes sendo de curto alcance.

A configuração mais estável é aquela obtida quando as forças atuantes nos átomos forem nulas. Para calcular as forças que estão atuando em um átomo na posição \vec{R}_I , deve-se lembrar que a energia total é o potencial efetivo para os núcleos, conforme a aproximação de Born-Oppenheimer. Assim, a força sobre um átomo I é obtida diferenciando-se 2.54 em relação as posições atômicas:

$$\vec{F}_I = -\frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} E_{total} \quad (2.55)$$

Isso assegura que todas as contribuições para a força são incluídas, inclusive a correção de Pulay, que surge quando faz-se uso do teorema de Hellmann-Feynman para o cálculo de forças sobre átomos em um método em que a base é formada por funções centradas nos átomos.

2.6.1 Tipos de base

Para resolvermos a equação de Kohn-Sham (2.24), necessitamos utilizar uma base para descrever os orbitais $\Psi(\vec{r})$. O programa SIESTA faz uso, como base, funções de ondas atômicas localizadas, as quais possuem dois parâmetros importantes, número de orbitais por átomo e alcance desses orbitais [38].

O programa SIESTA faz uso de orbitais atômicos numéricos (NAO) e estes são obtidos através da resolução da equação de Schrödinger para os átomos isolados, com as mesmas aproximações para sólidos e moléculas [39]. A localização restrita nas funções de base está imposta pelas condições de contorno, adicionando ao PS um potencial confinante divergente ou multiplicando a função de um átomo livre por uma função de corte. As principais características desses orbitais são tamanho e forma radial.

Usando os NAO's podemos ter bases mais simples, como uma *single- ζ* (SZ), até bases mais completas, como *double- ζ* (DZ), ou adicionando também uma flexibilização angular, o que chamamos de função polarização (P).

Uma base SZ, também conhecida como base mínima, tem somente uma função radial para cada canal de momento angular e somente para os estados ocupados de valência do átomo isolado. Dessa forma, cálculos rápidos são realizados com um grande número de átomos e as tendências qualitativas das ligações químicas e uma boa descrição da banda de valência são obtidas.

Partindo de uma base SZ para obtermos uma melhor descrição da parte radial é necessário adicionar uma segunda função por canal de momento angular chamada *double- ζ* . Uma extensão da idéia de desdobramentos de valência aos NAO estritamente localizados é proposta e utilizada com grande êxito para obter as DZ's. A idéia básica é utilizar uma

função auxiliar que reproduz a função de onda a partir de um determinado raio R_{DZ} e sendo suave na origem com $r_l(a - br^2)$, onde os parâmetros a e b se ajustam de modo que essa função e sua derivada sejam contínuas em R_{DZ} . A segunda função de base é então obtida pela diferença entre a original e essa auxiliar. A vantagem desta segunda função é que ela está estritamente localizada em um raio R_{DZ} , menor que o raio de corte original (r_c), o que reduz o custo computacional.

Capítulo 3

Resultados e discussões

3.1 Introdução

Neste capítulo, apresentaremos nossos resultados sobre as redes orgânicas covalentes descritas no capítulo 1, e discutiremos a possibilidade de formação de nanotubos e fullerenos a partir delas. Primeiramente, determinaremos algumas propriedades eletrônicas das COF's, como os *gaps* de energias e a localização espacial dos estados eletrônicos mais relevantes (próximos à energia de Fermi). Depois, discutiremos aspectos energéticos relacionados à possibilidade de formar nanotubos a partir dessas redes. Consideraremos nanotubos dos tipos zig-zag e *armchair*. Formado os nanotubos, determinaremos suas propriedades elásticas e eletrônicas. Finalmente, mostraremos que um fullereno baseado em COF pode ser estável.

Nossos cálculos serão todos baseados na metodologia de primeiros princípios descrita no capítulo 2. A não ser quando especificado de outra maneira, empregaremos uma base *double-zeta* com orbitais de polarização para a expansão dos estados de Kohn-Sham. Isso significa que os átomos de carbono, boro e oxigênio terão, centrada neles, uma base formada por 13 pseudo orbitais atômicos de valência: 2 funções do tipo $2s$, 6 do tipo $2p$, mais 5 orbitais do tipo d . Quanto aos átomos de hidrogênio, as funções de base serão 5: duas $1s$ mais 3 orbitais do tipo p . Os raio de corte das funções de base são determinadas a partir de um desvio de energia (provocado pelo confinamento) de 0.01 Ry. Todas as geometrias são otimizadas, com uma tolerância de 0.05 eV/Å na maior componente de força em qualquer dos átomos. Utilizamos a aproximação GGA para o funcional de *exchange*-correlação da forma parametrizada por Perdew e Ernzerhof [30]

3.2 Camadas COF-1 e COF-18

Começamos pelas camadas de COF's. As Figs. 3.1(a) e (b) mostram suas estruturas otimizadas. Os cálculos são feitos em uma célula unitária análogo à do grafeno (veja Fig. 3.2(a)). Os parâmetros de rede encontrados foram $a = b = 15.2 \text{ \AA}$ e $a = b = 21.7 \text{ \AA}$ para as estruturas COF-1 e COF-18, respectivamente, o que fornece poros de tamanho

$d = 12.79 \text{ \AA}$ no primeiro caso, e $p = 18.7 \text{ \AA}$ no segundo. Valores experimentais para os parâmetros de rede, obtidos por difração de raios X, foram $a = b = 15.4 \text{ \AA}$ [16] para o COF-1 e $a = b = 20.8 \text{ \AA}$ para o COF-18 [17]. Os comprimentos das ligações químicas ficaram com seus valores típicos: 1.42 \AA , 1.38 \AA , 1.40 \AA e 1.56 \AA para ligações C-C, O-C, B-O e C-B, respectivamente.

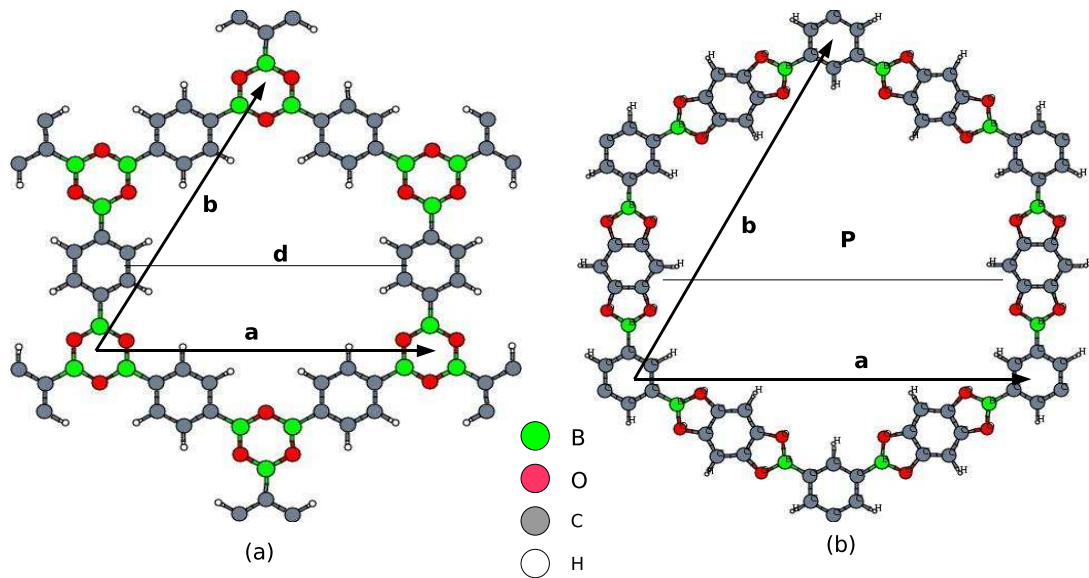


Figura 3.1: Estruturas: (a) COF-1 e (b) COF-18 usadas nos cálculos.

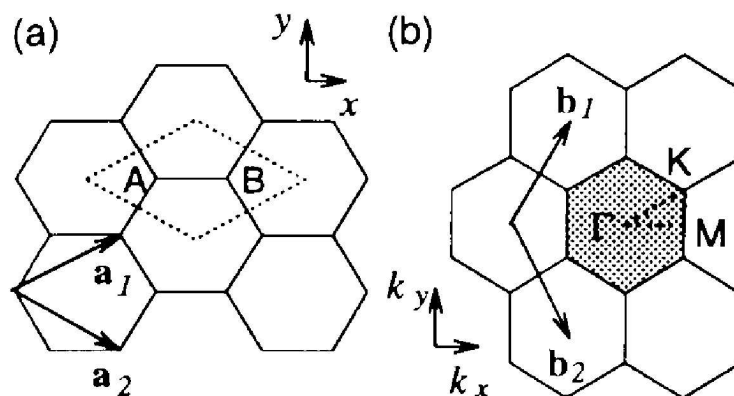


Figura 3.2: (a) Célula unitária e (b) Zona de Brillouin do grafite bidimensional são mostrados na linha tracejada e no hexágono sombreado, respectivamente.

Cálculos de estrutura de faixas para essas camadas mostram que elas são semicondutoras de *gap* grande. Os resultados desses cálculos são mostrados nas Figs. 3.3(a) e (b). Os *gaps* de energias são 3.4 eV e 2.8 eV para o COF-1 e COF-18, respectivamente. Para o COF-5, cujo poro é maior (27 \AA), conforme mostrado na introdução desta dissertação, o *gap* de energia vale 2.5 eV [40]. Note que nosso formalismo subestima valores de energia de *gap*. Então os valores acima devem ser aumentados por aproximadamente 0.5 a 1.0 eV , o que deve levar o menor deles (o COF-5) para a região do ultravioleta. Mas esse é um resultado interessante para a família de COF's: Os *gaps* de energias dependem bastante das unidades básicas que os formam. COF's maiores, com unidades básicas formadas por um número maior de hexágonos adjacentes, se existirem, podem ter *gaps* de energias menores (na região do visível, por exemplo).

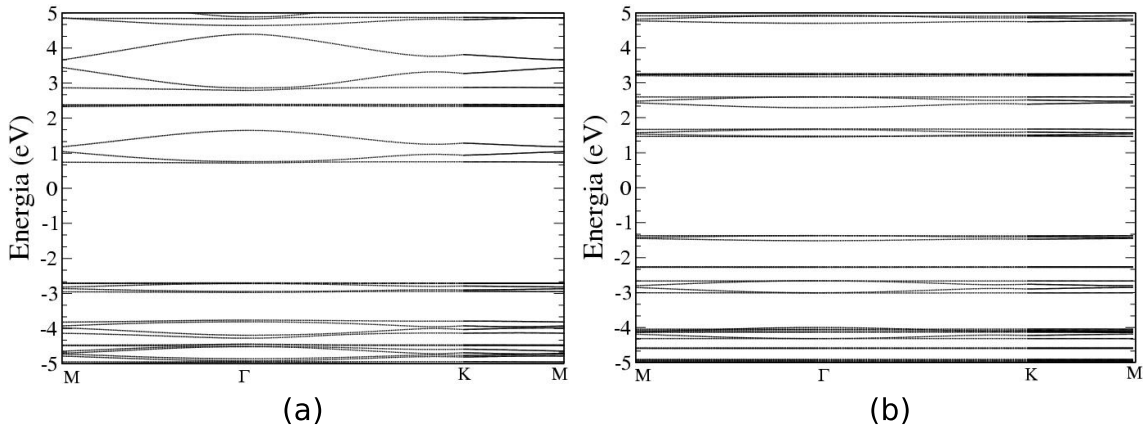


Figura 3.3: Estrutura de faixas de energia das redes (a) COF-1 e (b) COF-18 calculadas nas direções de simetria M- Γ -K-M.

Ainda caracterizando a estrutura eletrônica, mostramos nas Figs. 3.4 (a) e (b) as localizações dos estados próximos ao nível de Fermi para o COF-1. Em (a) mostramos os últimos níveis ocupados. Eles estão localizados nos átomos de oxigênio e há uma forte contribuição também dos elétrons π dos anéis de carbono. Em (b) mostramos os primeiros níveis desocupados. Podemos ver nitidamente a contribuição dos átomos de boro.

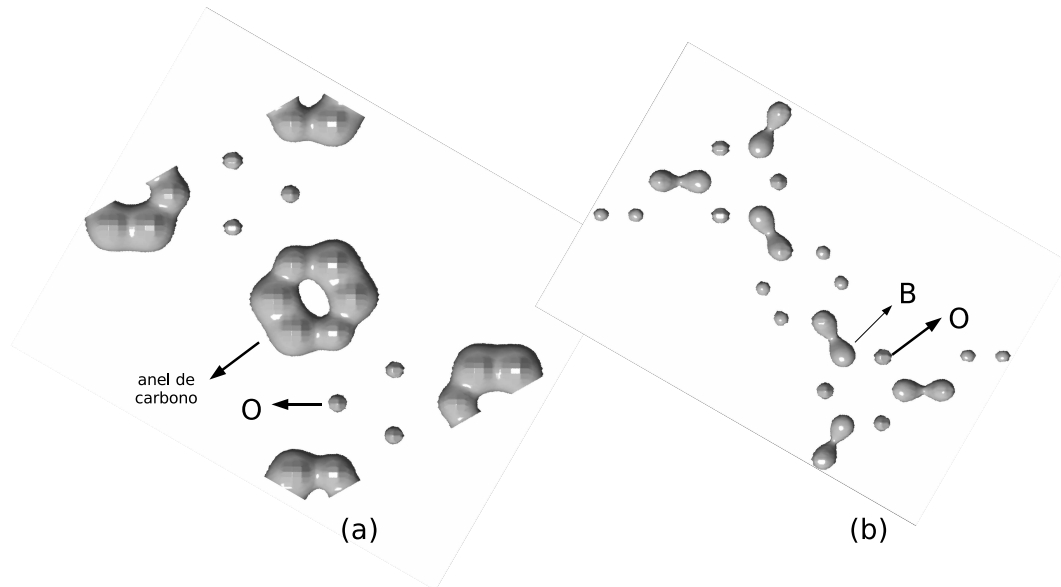


Figura 3.4: Localização dos estados ocupados (a) e desocupados (b) próximo ao nível de fermi.

3.3 Nanotubos baseados nas redes orgânicas covalentes COF-1

Muitos materiais cujas fases de bulk se estruturam em camadas podem dar origem a formas tubulares. Desde a observação dos nanotubos de carbono por Iijima em 1991, muito trabalho tem sido feito na tentativa de se obter nanotubos baseados em outros elementos. Um candidato natural é o nitreto de boro, que apresenta uma estrutura semelhante à do grafite. E, de fato, nanotubos de BN existem, tendo sido observados pela primeira vez em 1995 [7] em um experimento de arco voltaico. Outros nanotubos, como aqueles baseados em GaSe e GaS, foram propostos [42, 43] por teóricos com base na comparação de suas energias de formação com as de nanotubos de carbono. Recentemente, nanotubos de GaSe e GaS foram sintetizados [11] a partir da esfoliação das estruturas e subsequente enrolamento das camadas. As questões que procuramos responder nessa seção são: nanotubos baseados em COFs podem ser estáveis? Como seriam suas propriedades mecânicas?

Cálculos foram feitos para nanotubos com dois tipos de quiralidade: tipo *armchair* e tipo *zigzag*, para diferentes valores de diâmetros. Propriedades estruturais e geometria de dois exemplos (veja Fig. 3.5) são descritas a seguir:

- Nanotubo tipo *armchair* com diâmetro de 16.8 Å.

1. Desvios dos comprimentos das ligações em relação ao plano:

$$\text{C-C: } 0.005\text{\AA} \quad \text{C} - \text{B} : 0.002\text{\AA} \quad \text{O} - \text{B} : 0.001\text{\AA}$$

2. Tipicamente no plano da estrutura COF-1:

$$\text{C-C: } 1.42 - 1.43\text{\AA} \quad \text{C} - \text{B} : 1.56\text{\AA} \quad \text{O} - \text{B} : 1.4\text{\AA}$$

- Nanotubo tipo *zigzag* com diâmetro de 9.7 Å.

1. Desvios dos comprimentos das ligações em relação ao plano:

$$\text{C-C: } 0.002\text{\AA} \quad \text{C} - \text{B} : 0.001\text{\AA} \quad \text{O} - \text{B} : 0.003\text{\AA}$$

Os desvios dos comprimentos nas ligações para nanotubos com outros diâmetros permanecem com valores similares aos citados acima.

O custo energético da dobra, conhecido como energia de curvatura ou de *strain* (E_s), é definido como a diferença da energia total do nanotubo e a correspondente energia na estrutura plana. Para discutir os resultados, dividiremos essa quantidade pelo número de unidades básicas da COF que formam o tubo. A unidade básica é mostrada na Fig. 3.6(b)).

Nas Figs. 3.7(a) e 3.7(b), apresentamos os resultados para as energias de *strain* E_s como função do diâmetro D dos tubos (*armchair* e *zigzag*). Notamos que ambas as curvas apresentam um comportamento do tipo $\left(E_s = \frac{c}{D^2}\right)$, onde c é uma constante de proporcionalidade. Além disso, notamos que, para um mesmo diâmetro, nanotubos *armchair* e *zigzag* apresentam energias de *strain* bem parecidas. Isso pode ser visto pelos valores das constantes c 's para os dois casos. A linearização das curvas fornece $c = 37.2 \text{ eV}\text{\AA}^2$ e $c = 39.5 \text{ eV}\text{\AA}^2$ para nanotubos *armchair* e *zigzag*, respectivamente.

Nanotubos de carbono e BC_3 de diâmetros na faixa 7 a 9 Å são observados. Para esses nanotubos, cálculos DFT na aproximação LDA [12], reproduzidos na Fig. 3.8, sugerem uma energia de *strain* da ordem de $0.1 \text{ eV}/\text{\AA}$. Nanotubos baseados em COF's apresentam esse valor de *strain* para diâmetros superiores a 16.0 Å para ambos os tipos, *armchair* e *zigzag*. Então, baseando-se apenas nessa comparação com a energia de *strain* de nanotubos de outros materiais já observados, temos um primeiro indicativo da estabilidade dos nanotubos COF's para os diâmetros descritos acima. Como mencionado anteriormente, esse critério foi usado pelos grupos de G. Seifert [43] e M. Cohen [42] para predizer a estabilidade de nanotubos de GaSe e GaS, respectivamente. Mais recentemente, ambos foram obtidos em laboratório [11].

Um argumento mais rigoroso pode ser desenvolvido como se segue. A diferença entre um nanotubo e a camada que o forma é que a camada apresenta bordas com superfícies nas quais as ligações ficam pendentes ou são saturados por outros grupos químicos, enquanto

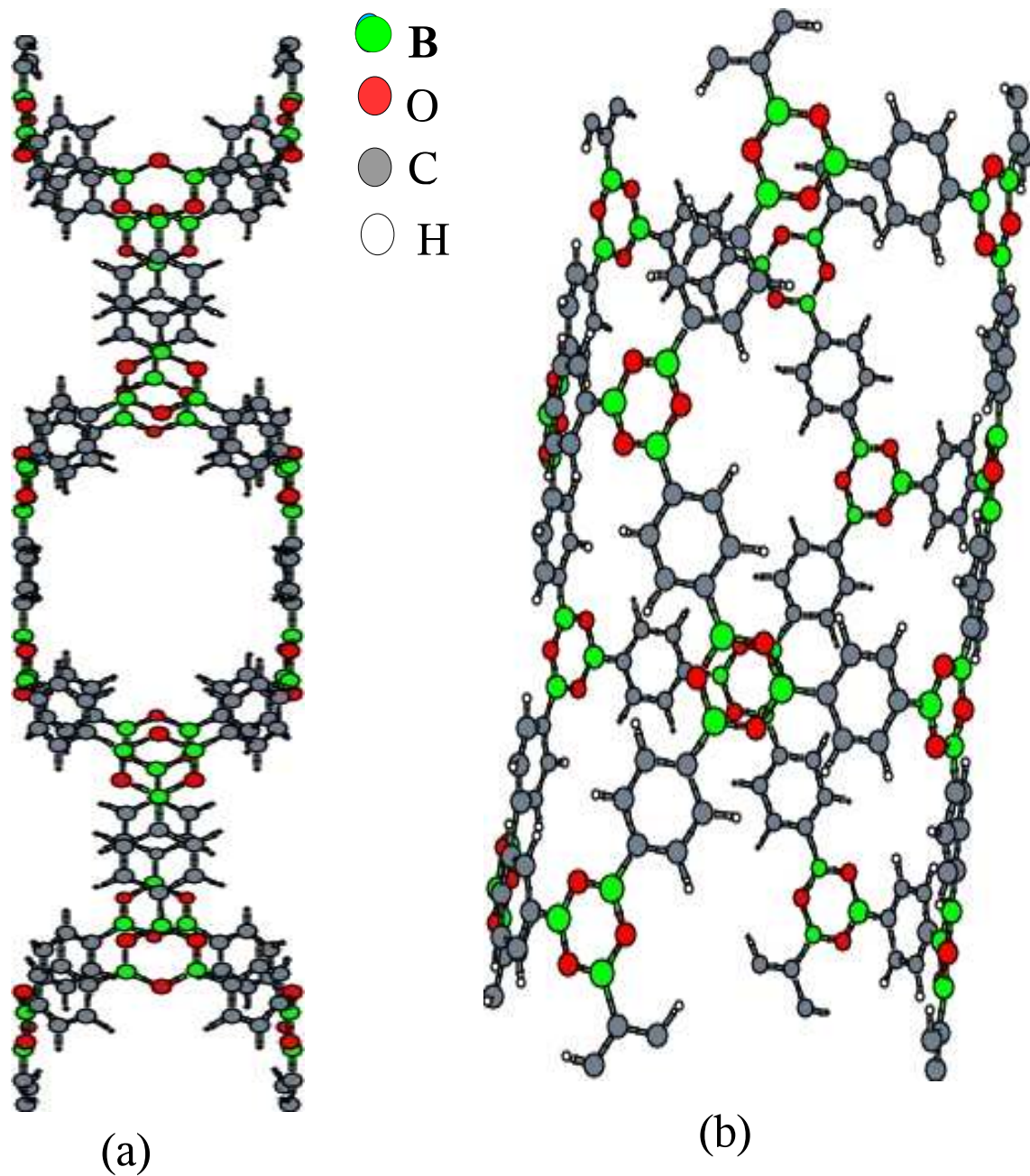


Figura 3.5: Exemplo de geometrias representativas dos nanotubos (a) tipo *zigzag* e (b) tipo *armchair* baseados na camada COF-1.

os nanotubos eliminam as bordas no processo de dobramento. Ou seja, a competição energética entre a camada e o tubo é dada pela diferença entre a energia das bordas e a energia de curvatura (ou *strain*): a que for menor garante a estabilidade (levando em conta critérios energéticos apenas) da estrutura correspondente. Já conhecemos a energia de *strain* dos tubos. Podemos determinar a energia das superfícies através de cálculos adicionais em fitas planares com bordas, como mostra a Fig. 3.9. A seguir, decompomos

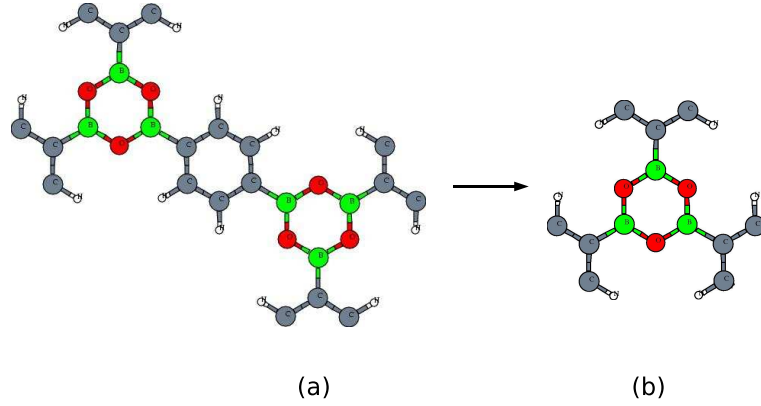


Figura 3.6: (a) Célula unitária do COF-1 e (b) unidade básica das estruturas COF-1.

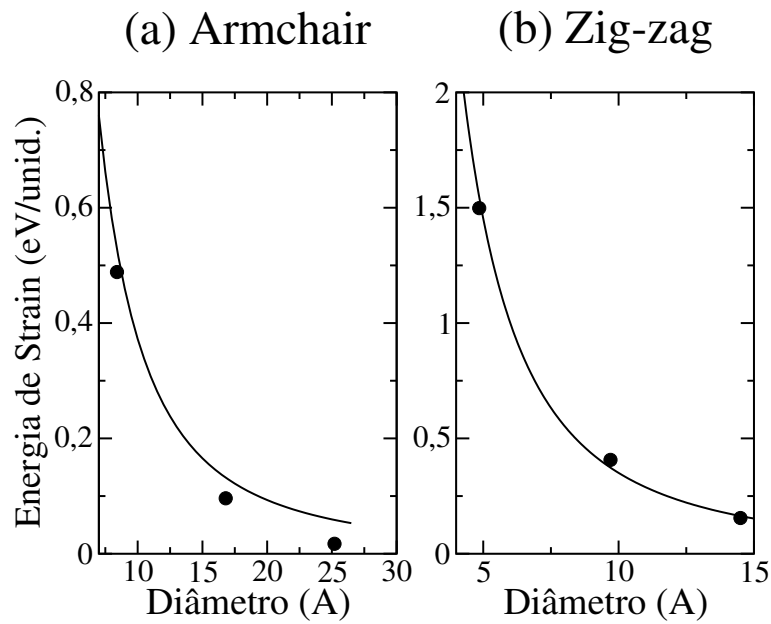


Figura 3.7: Energia de *strain* por unidade básica em função do diâmetro dos nanotubos: (a) tipo armchair e (b) tipo *zigzag*. A energia decai com D^2 .

a energia dessas fitas em uma contribuição tipo *bulk* e uma contribuição de superfície:

$$E_{fita}^{total} = NE_{camada} + 2E_{sup}, \quad (3.1)$$

na qual E_{fita}^{total} é a energia total da fita, obtida diretamente do cálculo, N é o número de unidades básicas da camada usadas para construir a fita, e E_{sup} é a energia da superfície, que será determinada a partir dessa equação.

Fizemos cálculos para as duas fitas mostradas na Fig. 3.9. Ambas são periodicamente repetidas ao longo do eixo vertical. Assim, a fita mostrada na parte superior da figura daria origem a um nanotubo *armchair* se dobrada. Ela apresenta 4 ligações pendentes, duas em cada extremidade. Aplicando a equação 3.1 à essa fita, obtemos $2E_{sup} = 12.3 \text{ eV}$. Estados eletrônicos localizados nas ligações pendentes são os responsáveis por esse alto

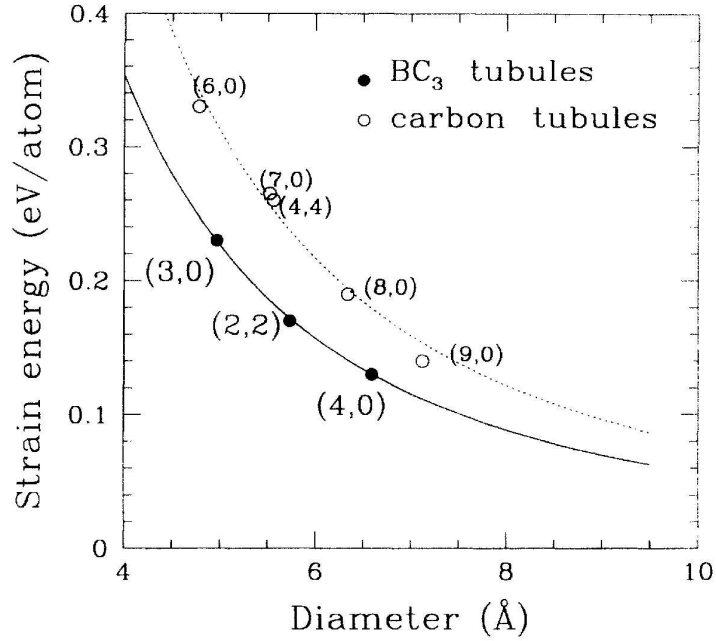


Figura 3.8: Energia de *strain* para nanotubos de carbono e BC_3 obtidos por cálculos LDA [12]. Os pontos são aproximados por uma função proporcional a $\frac{1}{D^2}$, onde D é o diâmetro.

valor de energia. É natural, portanto, que outros átomos ou grupos químicos saturam essas ligações. Por isso, fizemos um cálculo adicional ligando 4 átomos de hidrogênio aos átomos de carbono que antes estavam com coordenação 2. A seguir, determinamos a energia de formação dessa fita usando a camada infinita do COF-1 e moléculas de hidrogênio como referência:

$$E_{fita}^{form} = E_{fita}^{total} - NE_{camada} - 2E_{H_2} \quad (3.2)$$

O valor obtido foi $E_{fita}^{form} = 1.3 \text{ eV}$. Esse número corresponde ao custo de formação das bordas de hidrogênio para fitas colocadas em um ambiente de moléculas de H_2 . A energia de *strain* para o nanotubo *armchair* formado a partir dessa fita vale 0.8 eV. Então, para verificar a partir de qual diâmetro os nanotubos passam a ser mais estáveis que as fitas saturadas com H, devemos achar no gráfico da Fig. 3.7 a interseção da curva de *strain* com a reta horizontal $E=0.16 \text{ eV/unidade básica}$, que corresponde à energia da borda (obtida acima) por unidade básica. O valor encontrado fica em torno de 16 Å.

Para a fita não saturada mostrada na Fig. 3.9(b), com o dobro de ligações pendentes, a equação 3.1 fornece uma energia de borda de 24.86 eV, aproximadamente o dobro da obtida no caso anterior.

Na seção seguinte, veremos uma importante propriedade elástica que caracteriza a resistência de materiais, o módulo de Young.

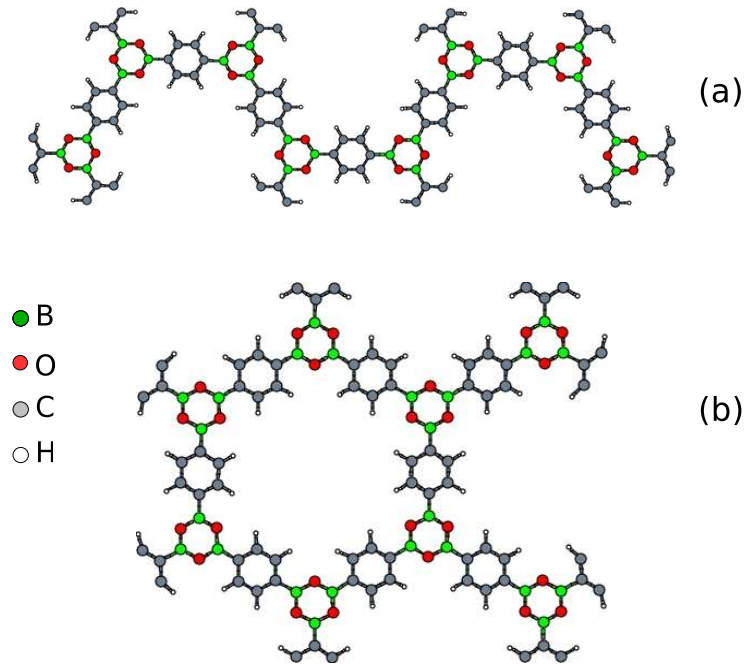


Figura 3.9: Exemplos de fitas que formam os nanotubos (a) *armchair* e (b) *zigzag*

3.3.1 Módulos de Young

Passamos agora à determinação do módulo de Young dos nanotubos baseados nas redes orgânicas. Faremos os cálculos para o nanotubo *armchair*, de 16.8 Å de diâmetro e comprimento $L_0 = 15.267 \text{ Å}$, e cuja célula unitária contém 168 átomos, conforme mostrado na Fig. 3.10.

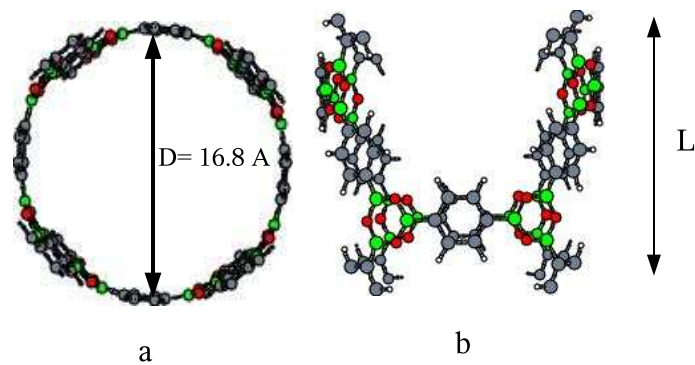


Figura 3.10: Visão transversal (a) e longitudinal (b) do nanotubo COF-1 tipo *armchair*

Fisicamente, essa grandeza caracteriza a resistência do material submetido a forças que o

comprimem ou distendem. Sua definição pode ser expressa pela equação:

$$Y = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2}, \quad (3.3)$$

Nela, E representa a energia total do material submetido a um strain ϵ . O *strain* é a razão da variação do comprimento (ΔL) pelo comprimento de equilíbrio L_0 ($\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$). Finalmente, V_0 é o volume de equilíbrio da camada que forma a parede do tubo de raio R e espessura δR ($V_0 = 2\pi R L_0 \delta R$).

Nota-se que precisamos de adotar uma convenção para usarmos a expressão acima no caso de nanotubos cujas camadas têm espessura atômica. Para nanotubos de carbono, diferentes convenções têm sido adotadas. Uma delas é considerar o volume de equilíbrio do tubo, $V_0 = \pi R^2 L_0$, [44]; outra é adotar $\delta R = 0.066 \text{ nm}$, o raio atômico do carbono [45]. Uma terceira, que iremos adotar, usa como δR o valor de 0.34 nm , que corresponde à separação entre as camadas do grafite [46].

A partir da geometria otimizada, fizemos pequenas variações (ΔL) no comprimento L ao longo do eixo do tubo e calculamos as respectivas energias totais. Os resultados são mostrados na Fig. 3.11. Nela vemos o comportamento parabólico da energia em função de ΔL , o que indica que para essas variações de comprimento, o material está em um regime no qual a lei de Hooke é obedecida.

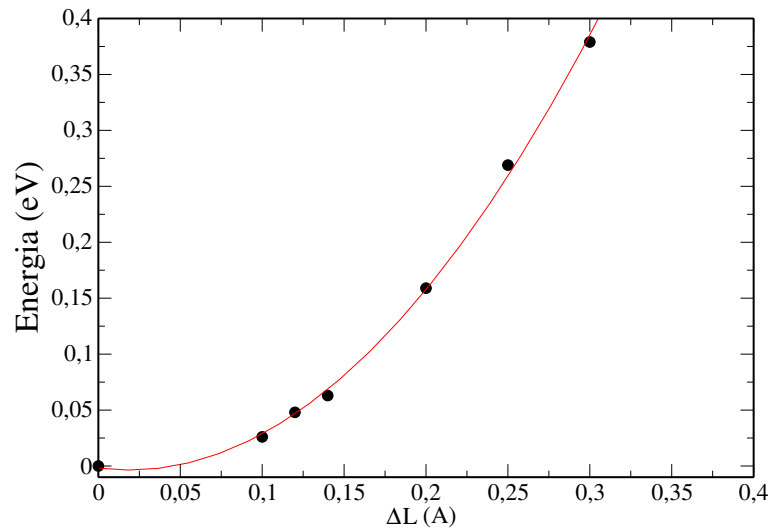


Figura 3.11: Energia em função da variação do comprimento do tubo. A linha contínua representa uma função quadrática.

Considerando esse comportamento parabólico, a convenção descrita acima e a definição

do módulo de Young, podemos escrever:

$$E = \left[\frac{1}{2} Y 2\pi R \delta R L_0 \right] \epsilon^2, \quad (3.4)$$

O gráfico de E em função de ϵ^2 é mostrado na Fig. 3.12 para o nanotubo em questão. A partir da inclinação da reta, obtemos $Y = 0.12 \text{ TPa}$.

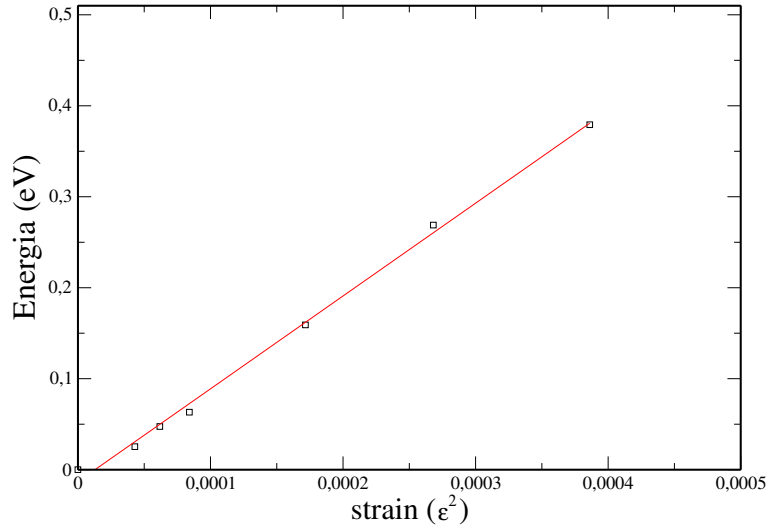


Figura 3.12: Energia por célula em função do *strain* (ϵ^2).

Utilizamos o mesmo procedimento para determinarmos o módulo de Young para um nanotubo de carbono (6,6) de 8.17 \AA de diâmetro e comprimento $L = 2.49 \text{ \AA}$. O gráfico da energia total em função de ΔL é mostrado na Fig. 3.13. Usando a mesma convenção adotada anteriormente para δR , obtivemos $Y = 0.89 \text{ TPa}$, que concorda bem com outros resultados na literatura [5]. Fizemos o mesmo para um nanotubo (10,10), de 13.75 \AA de diâmetro, e obtivemos $Y = 0.92 \text{ TPa}$. Vemos, então, que o nanotubo de COF considerado tem um módulo de Young da ordem de 8 vezes menor que o de nanotubos de carbono. Devemos lembrar que isso não é pouco: nanotubos de carbono estão entre os elementos mais resistentes da natureza, e materiais como bronze e titânio apresentam valores para Y entre 100 e 120 GPa.

3.3.2 Estrutura eletrônica dos nanotubos de COF's

Determinamos as energias de *gap* e as estruturas de faixas para os nanotubos baseados em COF's. Na Fig. 3.14 (a), ilustramos as faixas de energia para um nanotubo *armchair*

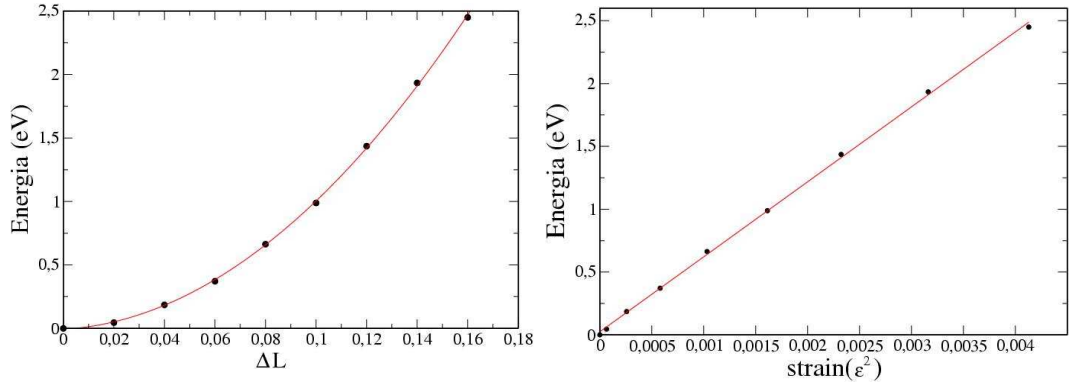


Figura 3.13: Energia por célula em função de ΔL (a) e do *strain* (ϵ^2) (b) para o nanotubo de carbono (6,6).

com diâmetro 16.8 Å, e na Fig. 3.14 (b) as faixas de energia para um tubo *zig-zag* de diâmetro 4.85 Å. O *gap* de energia fica bem próximo do seu valor no plano, o que pode ser entendido por um raciocínio tipo *zone folding*. Note na estrutura de faixas do plano de COF-1, mostrada na seção 3.2, que as faixas que definem o *gap* apresentam dispersões quase nulas. Por isso, ao “dobrarmos” essa estrutura de faixas para obter o tubo, teremos sempre o mesmo valor de *gap*. Além disso, o *gap* de energia permanece praticamente inalterado quando o tubo é submetido às variações de comprimento.

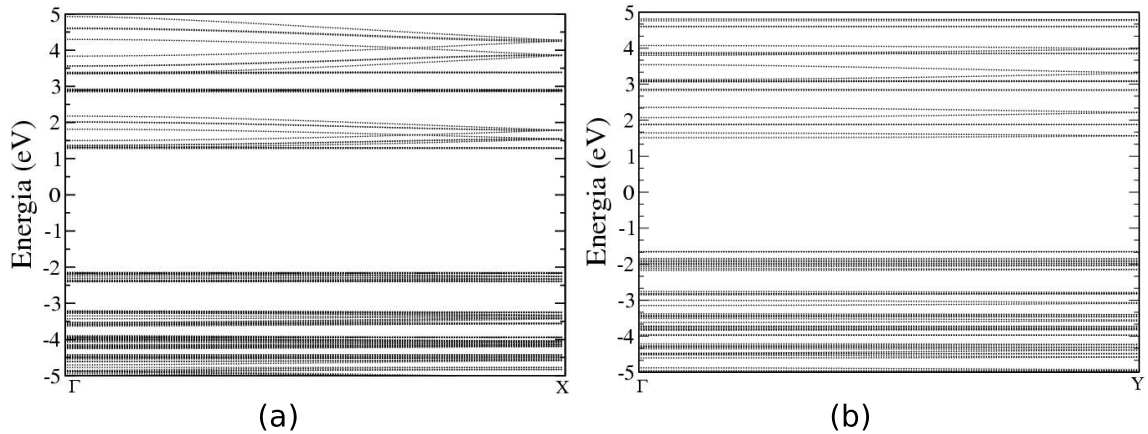


Figura 3.14: Faixas de energia para nanotubos tipo (a) *armchair* com *gap* de aproximadamente 3.4 eV e (b) *zigzag* com *gap* de aproximadamente 3.2 eV . O nível de Fermi está localizado em zero.

3.4 Fullerenos de COF's

Uma possibilidade interessante é a formação de fullerenos a partir das redes orgânicas covalentes. Para estudarmos isso, usamos a molécula de C_{60} como molde, e substituímos cada átomo de carbono pela unidade básica do fullereno COF-1. Lembramos que a unidade básica é aquela mesma que mostramos na Fig. 3.6(b).

A estrutura resultante conta com 1260 átomos e tem um diâmetro de 44 \AA . Sua geometria otimizada é mostrada na Fig. 3.15.

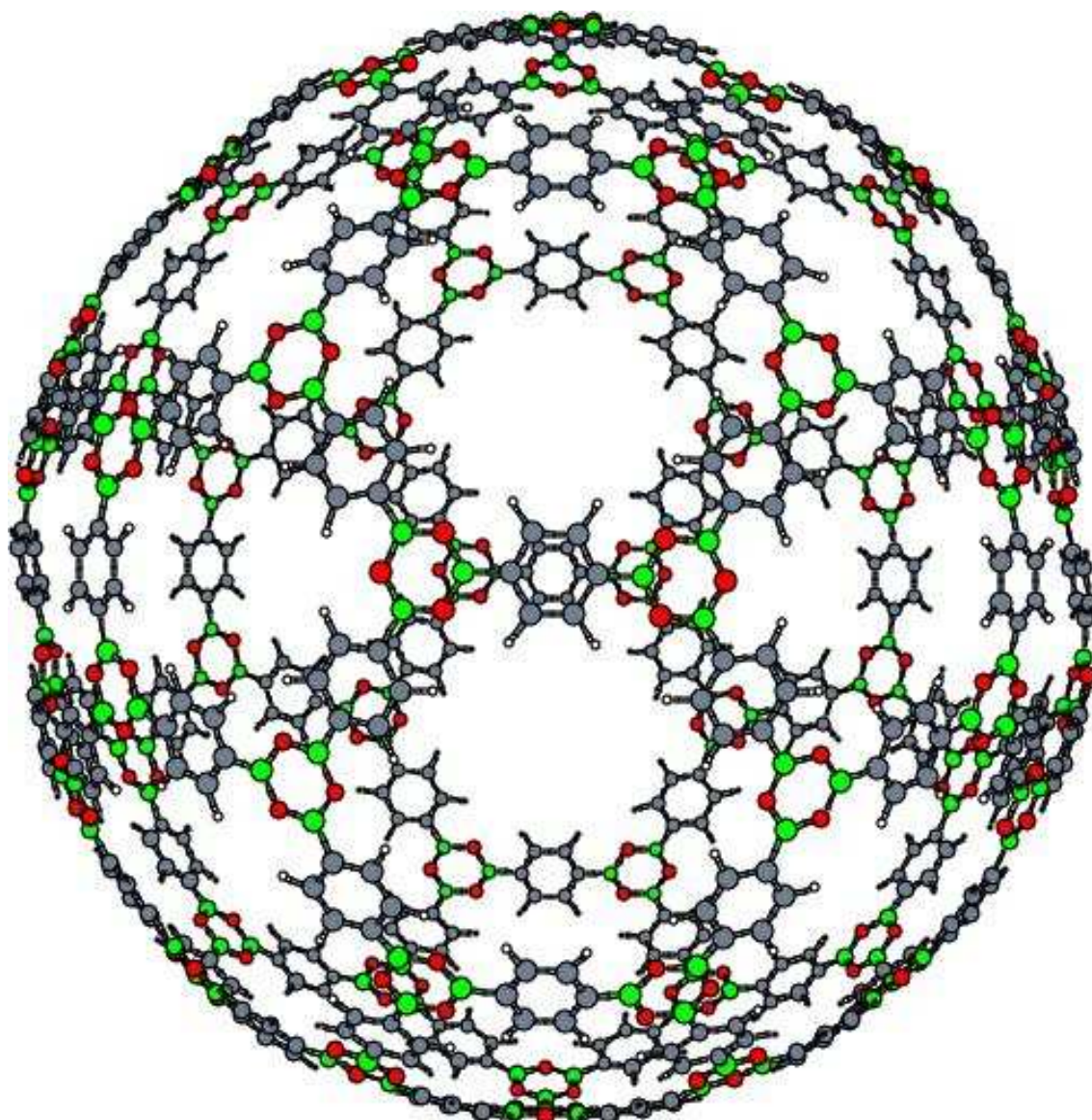


Figura 3.15: Geometria otimizada do fullereno obtido a partir de COF-1

Vamos estudar sua energia de formação.

Para investigar a estabilidade desses fullerenos, vamos determinar sua energia de formação por número de unidades básicas, que chamaremos de (E_{fuller}^{form}), em relação ao plano de COF-1, usando a expressão:

$$E_{fuller}^{form} = \frac{E_{total}^{fuller}}{60} - E_{unidade}^{total}, \quad (3.5)$$

na qual ($E_{unidade}^{total}$) é a metade da energia total da célula unitária do COF-1. Para otimizar a geometria do fullereno de COF-1, utilizamos uma base mínima (SZ) para a expansão dos orbitais moleculares, já que o elevado número de átomos torna proibitivo o uso de uma base maior. Para mostrar que a energia de formação assim obtida é confiável, fizemos cálculos com bases SZ e DZP para o grafeno e a molécula de C_{60} . Determinamos a energia de formação do C_{60} para ambas as bases usando a expressão acima. Obtivemos 0.40 e 0.39 eV/átomo para as bases SZ e DZP respectivamente. Para o fullereno COF-1, obtivemos uma energia de formação de 0.15 eV por unidade básica. Comparando com o caso de carbono, vemos que energeticamente é mais favorável formar fullerenos de COF-1 que o C_{60} , tendo os respectivos planos infinitos como referência.

Capítulo 4

Conclusões

Neste capítulo, resumiremos nossas conclusões sobre a investigação realizada nas redes orgânicas covalentes (propriedades eletrônicas e estruturais), e o estudo acerca da possibilidade de se obter nanoestruturas (nanotubos e fullerenos) baseadas nestas.

Nossos cálculos mostraram que os *gaps* de energias das COF's dependem das unidades básicas que as formam. Para as estruturas já sintetizadas os valores ficam entre 2.5 e 3.4 eV, dentro da aproximação GGA.

Baseando-se nos valores de energia de *strain* dos nanotubos de COF's e comparando com a de outros materiais (carbono, BN, BC_3), temos um indicativo de que nanotubos baseados na rede COF-1 podem ser estáveis com diâmetros acima de 16.0 Å para ambos os tipos, *armchair* e *zigzag*. Essa conclusão é fortalecida quando comparamos a energia de *strain* dos nanotubos de COF's com a energia de formação de bordas nas fitas de redes orgânicas.

Para o nanotubo da COF considerado (tipo *armchair* de 16.8 Å) encontramos um valor alto para o módulo de Young ($Y = 0.12 \text{ TPa}$) da ordem de 8 vezes menor que o de nanotubos de carbono, que são os elementos mais resistentes da natureza.

Todos os nanotubos formados a partir dessas camadas, independentes da quiralidade (*armchair* e *zigzag*) apresentam *gap* de energia da ordem da camada que o forma.

Finalmente, verificamos que fullerenos formados a partir do COF-1 podem ser estáveis.

Este estudo deixa em aberto algumas questões e abre novas perspectivas. Por exemplo, podemos projetar uma rede com propriedades eletrônicas específicas a partir da escolha adequada de unidade básica? Por exemplo, aumentando o número de hexágonos da unidade que forma a COF-5 (o que aumentaria o tamanho do sistema π -conjugado), poderíamos ter um COF de energia de *gap* menor (no visível)? Poderíamos pensar também em construir redes com unidades básicas que lembrem a molécula de porfirina, que tem sido extensivamente estudada por suas potenciais aplicações em células solares.

Referências

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl e R. E. Smalley *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [3] S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- [4] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, Londres, 1998.
- [5] E. Hernández, C. Goze, P. Bernier and A. Rubio, *Phys. Rev. Lett* **80**, 4502 (1998).
- [6] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, e M. J. Heben. *Nature*. **386**, 377 (1997)
- [7] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie and A. Zettl, *Science* **269**, 996 (1995).
- [8] W . Andreoni, F. Gygi and M. Parrinello, *Chem. Phys. Lett* **190**, 159 (1992).
- [9] F. Jensen and H. Toftlund, *Chem. Phys. Lett.* **201**, 89 (1993).
- [10] T. Oku, A. Nishiwaki, I. Narita and M. Gonda, *Chem. Phys. Lett.* **380**, 620 (2003).
- [11] U. k. Gautam, S. R. C. Vivekchand, A. Govindaraj, G. U. Kulkarni, N. R. Selvi, C. N. R. Rao *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 3658 (2005).
- [12] Y. Miyamoto, A. Rubio, S. G. Louie and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **50**, 18360 (1994).
- [13] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous and Mesoporous Materials* **73**, pag. 3 (2004).
- [14] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'keefe, O. M. Yaghi *Nature* **402**, 276 (1999).
- [15] T. Yildirim and M. R. Hartman, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 215504 (2005).

- [16] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwg, M. O'keeffe, A. J. Matzger and O. M. Yaghi, *Science* **310**, 1166 (2005).
- [17] R. W. Tilford, W. R. Gemmil, Hans-conrad zur Loye and J. J. Lavigne, *Chem. Mater.* **18**, 5296 (2006).
- [18] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Macmillan Publishing CO, 1982.
- [19] G. Baym, *Lectures on Quantum Mechanics*, W. A. Benjamin, Massachusetts, 1969.
- [20] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1968.
- [21] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt Brace College Publishers, 1976.
- [22] R. M. Martin, *Electronic Structure: basic theory and pratical methods*, Cambridge, 2004.
- [23] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, vol.4, McGraw-Hill Book Company, New York, 1963.
- [24] P. Hohenberg, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [25] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [26] J. K. Labanowski and J. W. Andzelm, *Density Functional Methods in Chemistry*, Spring Verlag, New York, 1991.
- [27] C. Lee; W. Yang; R. G. Parr *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1998).
- [28] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993); **98**, 5648 (1993).
- [29] D. Ceperly, *Phys. Rev. B* **18**, 3126 (1978).
- [30] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [31] J. C. Phillips e L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [32] G. P. Kerker, *J. Phys. C* **13**, L189(1980).
- [33] N. Troullier e J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [34] D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [35] L. Kleinman e D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982). X. Gonze, R. Stumpf e M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **44**, 8503 (1991).

- [36] J. Junquera, O. Paz, D. Sánchez-Portal e E. Artacho, *Phys. Rev. B* **64**, 235111 (2001).
- [37] O. F. Sankey e D. J. Niklewski, *Phys. Rev. B* **40**, 3979 (1989).
- [38] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. Garcia and J. M. Soler, *Phys. Stat. Sol. (b)* **215**, 809 (1999).
- [39] P. Ordejón, E. Artacho e J. M. Soler, *Phys. Rev. B* **53**, R10441 (1996); D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho e J. M. Soler, *Int. J. of Quantum Chem.* **65**, 453 (1997); J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón e D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002). A metodologia dessas referências está implementada no programa SIESTA, utilizado em nossos estudos.
- [40] Lino, A. A. Comunicação particular.
- [41] A. Rubio, J. L. Corkiel and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **49**, 5081 (1994); X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **28**, 335 (1994).
- [42] M. Côté, M. L. Cohen D. J. Chadi *Phys. Rev. B* **58**, R4277 (1998).
- [43] Th. Köhler, Th. Frauenheim, Z. Hajnal and G. Seifert *Phys. Rev. B* **69**, 193403 (2004).
- [44] A. Pullen, G. L. Zhao, D. Bagayoko and L. Yang, *Phys. Rev. B* **71**, 205410 (2005).
- [45] B. I. Yakobson, C. J. Brabec and J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2511 (1996).
- [46] J. P. Lu, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1297 (1997).