

**Propriedades Eletrônicas e Estruturais de  
Nanotubos de Dióxido de Titânio por  
Primeiros Princípios**

*André Alves Lino*

André Alves Lino

**Propriedades Eletrônicas e Estruturais de  
Nanotubos de Dióxido de Titânio por  
Primeiros Princípios**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Belo Horizonte, MG, BRASIL  
Março de 2007

**Propriedades Eletrônicas e Estruturais de  
Nanotubos de Dióxido de Titânio por  
Primeiros Princípios**

André Alves Lino

Orientador: Prof. Mário Sérgio 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 família.*

# AGRADECIMENTOS

Ao Professor Mário Sérgio, pela orientação, paciência e disponibilidade sempre.

A todos os professores que contribuíram para minha formação.

Ao grupo de estrutura eletrônica, pelo acolhimento e ajuda a este trabalho.

A minha mãe (Lúcia), meus avós (Júlia e José) e tios (Elane e Francisco), pela atenção e carinho.

Ao meu amigo e irmão Maurisan, por compartilhar junto comigo os momentos da vida.

Aos meus amigos de longa data e companheiros de república Irismar e Jonathan.

À Alexandre e Kagimura, pela hospitalidade sempre em Belo Horizonte.

Aos amigos encontrados em Belo Horizonte: Alex, Frede, Geraldo, Leo Diagonal, Marcos, Norberto, Fabrício, Joice, Angélica, e tantos outros, pelos momentos de descontração.

À FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

À Deus, por tudo.

# Resumo

Neste trabalho, aplicamos cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT - Density Functional Theory) para estudar nanotubos de  $TiO_2$ . Primeiramente consideramos os aspectos estruturais. Para isso, propomos nanotubos obtidos a partir do enrolamento de camadas de  $TiO_2$  na fase anatase orientadas na direção (001). A estabilidade destas estruturas foi investigada por comparação da energia de *strain* dos nanotubos com a energia de superfície de nano-fitas de  $TiO_2$ . Os resultados mostram que os nanotubos tornam-se energeticamente favoráveis para diâmetros em torno de 70 Å, em excelente acordo com a distribuição de diâmetros dos nanotubos de  $TiO_2$ . Em seguida, consideramos as propriedades eletrônicas visando a modulação do *gap* por aplicação de campo elétrico transversal. De fato, mostramos a manifestação do efeito Stark gigante, a qual é responsável por uma significativa redução do *gap*. Além disso, estudamos o efeito de dopagens de átomos de carbono e nitrogênio na estrutura eletrônica de camadas de  $TiO_2$  (resultados similares são esperados para os nanotubos). Estas dopagens podem ser úteis na tentativa de trazer a absorção óptica do composto  $TiO_2$  a partir do ultravioleta para à região visível do espectro.

# Abstract

In this work, we perform first-principles calculations based on the Density Functional Theory (DFT) to study structural and electronic properties of  $TiO_2$  nanotubes. Firstly, we address structural aspects. For this purpose we consider a model in which the nanotubes are obtained by rolling up layers of anatase  $TiO_2$  oriented in the (001) direction. The stability of the resulting structures are investigated by comparing the strain energy of the nanotubes with the surface energies of  $TiO_2$  nanoribbons. The results show that nanotubes become energetically competitive for diameters around 70 Å, in excellent agreement with the diameter distribution of observed  $TiO_2$  nanotubes. Next, we consider electronic properties, aiming at the possibility of gap modulation by the application of transverse electric fields. In fact, we show that a giant Stark effect takes place, which is responsible for a significant gap reduction. Moreover, we study the effect of nitrogen and carbon doping on the electronic structure of  $TiO_2$  layers (similar results are expected for nanotubes). These dopings may be useful in the attempt to bring the threshold of optical absorption of  $TiO_2$  compounds from the ultraviolet to the visible region of spectrum.

# Índice

---

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Metodologia</b>	<b>5</b>
2.1	Introdução . . . . .	5
2.2	Estrutura Eletrônica . . . . .	6
2.2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	8
2.2.2	Teoria de Hartree . . . . .	10
2.2.3	Teoria de Hartree-Fock . . . . .	12
2.2.4	Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	14
2.2.5	Pseudo-Potenciais . . . . .	17
2.2.6	LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals . . . . .	19
2.2.7	Implementação do Formalismo . . . . .	21
2.2.8	Relaxações Estruturais . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Nanotubos de Dióxido de Titânio - Aspectos Estruturais</b>	<b>26</b>
3.1	Introdução e objetivos . . . . .	26
3.2	Teste da Metodologia . . . . .	27
3.3	Proposta Estrutural Para os Nanotubos . . . . .	29
3.3.1	Camada (001) do Dióxido de Titânio . . . . .	29
3.3.2	Formando os nanotubos de $TiO_2$ . . . . .	31
3.4	Energética e Formação dos Nanotubos . . . . .	32



<b>4</b>	<b>Nanotubos de Dióxido de Titânio: Aspectos Eletrônicos</b>	<b>37</b>
4.1	Introdução e objetivos . . . . .	37
4.2	Camadas e Dopagens . . . . .	38
4.3	Modulação das Propriedades Eletrônicas dos Nanotubos . . . . .	40
<b>5</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>44</b>
<b>A</b>	<b>Apêndice: Efeito Stark</b>	<b>48</b>

# Lista de Figuras

---

1.1	Nanotubos de carbono do tipo armchair e zig-zag. . . . .	2
1.2	Imagens da caracterização de medida de transporte elétrico na junção dos nanotubos. . . . .	2
1.3	Nanotubo de GaSe . . . . .	3
1.4	Nanotubo de GaS . . . . .	4
2.1	Coordenadas de um sistema molecular. . . . .	7
3.1	Camada Escolhida. . . . .	27
3.2	Célula unitária do $TiO_2$ anatase . . . . .	28
3.3	Camada Escolhida. . . . .	30
3.4	Relaxação da camada (001) . . . . .	31
3.5	Estrutura do nanotubo . . . . .	32
3.6	Energia de Strain . . . . .	33
3.7	Fitas da camacada (001) . . . . .	34
3.8	Imagens TEM dos Nanotubos de $TiO_2$ . . . . .	35
3.9	Energia de strain versus o diâmetro médio dos nanotubos de $TiO_2$ supondo que $E_{strain} = \alpha/D^2$ . . . . .	36
4.1	Estrutura de Bandas da camada (001) do $TiO_2$ anatase . . . . .	38
4.2	Supercélula dopada com carbono ou nitrogênio . . . . .	39
4.3	Estrutura de faixas da camada dopada com átomo de nitrogênio . . . . .	39
4.4	Estrutura de faixas da camada dopada com átomo de carbono . . . . .	40

4.5	Estrutura de faixas do nanotubo . . . . .	40
4.6	Projeção dos estados eletrônicos próximos à energia de Fermi em células $Ti_2O_4$ . . . . .	42
4.7	Estrutura de faixas do nanotubo com aplicação de campo elétrico de $0.07V/\text{Å}$	42
4.8	diagrama da variação do gap com o campo elétrico. . . . .	43

# Capítulo 1

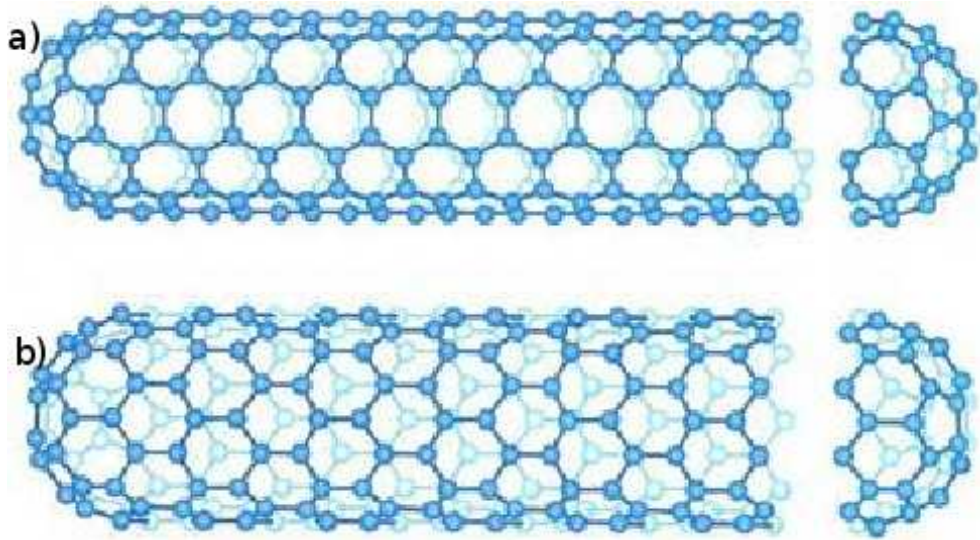
---

## Introdução

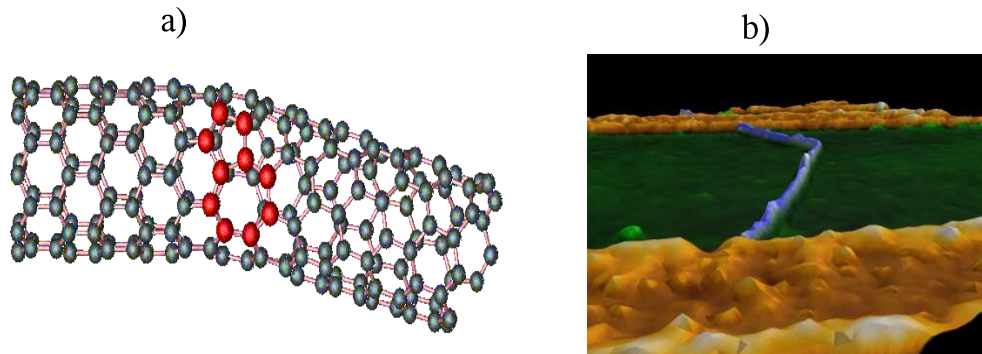
A descoberta dos fulerenos de carbono em 1985 foi fundamental para definir o caminho que a pesquisa em novos materiais tomaria a partir daquela data. Até então, estudava-se carbono na forma de cadeias lineares, diamante e grafite. O que o grupo de Curl, Smalley e Kroto [1] fizeram, valendo a esses três o prêmio Nobel de Química em 1997, foi propor uma nova forma para estruturas de carbono, apropriada para a interpretação do experimento dos autores com aglomerados desse elemento. Lembrando os domos geodésicos construídos pelo arquiteto americano Buckminster Fuller, essa nova forma consistia em estruturas fechadas nas quais átomos de carbono ocupavam vértices de hexágonos e pentágonos. Nesse modelo, o aglomerado obtido com maior abundância, com 60 átomos de carbono, tinha uma estrutura idêntica a uma bola de futebol, e passou a ser conhecida como *buckyball*.

Mais tarde, em 1991, ao tentar otimizar a técnica de obtenção de fulerenos, S. Iijima [2] observou a formação de estruturas de carbono tubulares e multicamadas que se formavam a partir da passagem de uma descarga elétrica entre dois eletrodos de grafite. Os nanotubos de carbono, como passaram a ser chamados, encontraram um terreno fértil, e o experimento de Iijima marcou o início de intensa atividade de pesquisa concentrada nesses compostos. Para entender o porquê, é útil usar primeiramente uma construção geométrica, na qual os nanotubos são vistos como o resultado do dobramento de folhas de grafeno. Ora, há várias maneiras distintas de se fazer isso, cada uma levando a um tipo de nanotubo. O curioso é que as propriedades eletrônicas de um nanotubo dependem fortemente desses aspectos geométricos [3]. Assim, um nanotubo do tipo *armchair* (veja Fig. 1.1(a)) é sempre metálico, enquanto um do tipo *zig-zag* (Fig. 1.1(b)) pode ser metálico ou semicondutor. No último caso, o *gap* de energia é inversamente proporcional ao diâmetro. T tamanha versatilidade em suas propriedades dá aos nanotubos um grande potencial de aplicação em nanotecnologia.

Logo apareceram as primeiras propostas de dispositivos baseados em nanotubos. Por exemplo, a introdução de um defeito, como um par pentágono-heptágono, pode unir dois nanotubos de quiralidades diferentes (Fig. 1.2(a)). Pode-se ter assim junções semicondutor-metal baseadas apenas em nanotubos [4]. De fato, junções desse tipo já foram observadas [5] e caracterizadas com medidas de transporte elétrico (Fig. 1.2(b)).



**Figura 1.1:** Nanotubos de carbono do tipo armchair (a) e zig-zag (b).

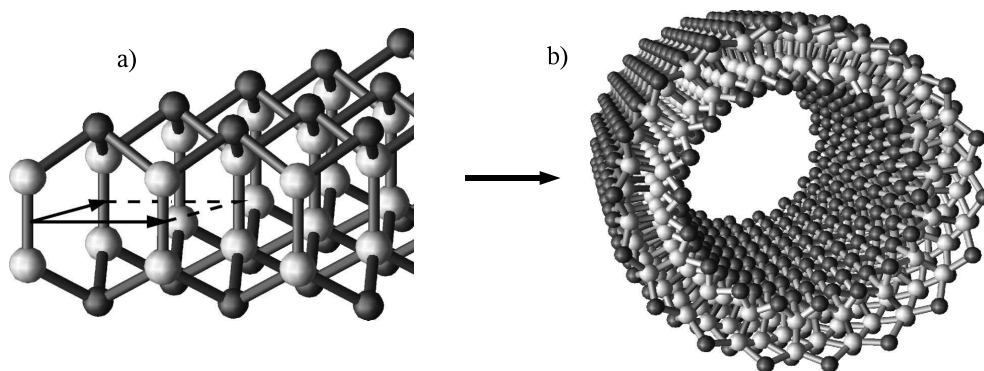


**Figura 1.2:** a) Junção de dois nanotubos de carbono com diferentes quiralidades [4]. b) Imagens da caracterização de medida de transporte elétrico na junção dos nanotubos. [5]

Uma possibilidade interessante diz respeito à existência de nanotubos e fulerenos baseados em outros materiais. Naturalmente, a busca iniciou-se pelos materiais que mais se assemelhavam ao grafite. Assim, os primeiros candidatos foram estruturas de nitreto de boro (BN). E, de fato, um experimento de arco voltaico no qual um dos eletrodos foi preenchido com BN hexagonal levou, em 1994, à obtenção de nanotubos de BN [6]. Diferentemente de seus análogos de carbono, os nanotubos de BN tem um *gap* que independe de sua geometria e cujo valor é de 5.5 eV [7]. Um fato que será importante posteriormente em nossa discussão é a possibilidade de modulação do *gap* dos nanotubos de BN através da aplicação de um campo elétrico transverso. Esse fenômeno, previsto teoricamente [8] e depois confirmado experimentalmente [9], é uma manifestação do efeito Stark, como será discutido depois. Nanotubos de BN de diâmetro de 40.2 Å podem, inclusive, sofrer uma transição isolante-metal para campos da ordem de 0.14 V/Å.

A partir daí, a busca por novos nanotubos se estendeu a outros materiais que apresentavam estruturas na forma de camadas. Nanotubos de  $WS_2$  [10],  $MoS_2$  [11] e  $NbS_2$  [12], por

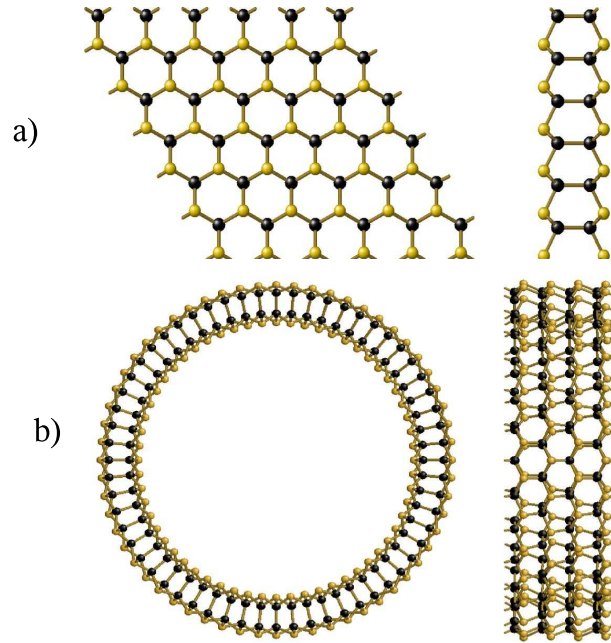
exemplo, foram também obtidos. Em 1998, Côté, Cohen e Chadi [13] empregaram métodos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade para investigar a possibilidade de existência de nanotubos de GaSe. Veja na Fig. 1.3(a) uma camada desse material, e em Fig. 1.3(b) a proposta de nanotubo formado a partir dele. A maneira usada pelos autores para investigar a estabilidade desses nanotubos foi determinar a energia de *strain*, definida como a diferença entre a energia do nanotubo e a energia da camada, e compará-la com a energia de *strain* de nanotubos de carbono observados experimentalmente. O valor da energia de *strain* por átomo para nanotubos de GaSe de 40 Å de diâmetro foi de 0.1 eV/átomo, comparável ao valor obtido para nanotubos de carbono de diâmetro de 10 Å. Um estudo semelhante foi conduzido por Köhler et al [14] para nanotubos de GaS, que podem ser vistos na Fig. 1.4. Foi mostrado que a energia de *strain* decresce proporcionalmente ao inverso do quadrado do diâmetro, sendo que para um nanotubo de 30 Å seu valor é 0.1 eV/átomo.



**Figura 1.3:** a) Uma única camada do composto GaSe. Os átomos de cores mais claras correspondem aos átomos de Ga, enquanto os de cores mais escuras correspondem aos átomos de Se. (b) Nanotubo de GaSe formado a partir da camada mostrada em (a))[13].

Mais recentemente, ambos nanotubos, de GaSe e GaS, foram obtidos em laboratório [15]. Para o GaS, o experimento consistiu na irradiação por laser do pó de GaS disperso em *di-tert-butyl disulfide*, o que levou à esfoliação da estrutura e ao enrolamento das camadas na forma de tubos. Para o GaSe, a esfoliação e dobramento foram conseguidos com o aquecimento do pó de GaSe a 900°C. Os nanotubos resultantes são multicamadas, com um diâmetro interno da ordem de 50 Å e externo em torno de 200 Å.

Um material que também se estrutura em camadas e tem propriedades muito interessantes é o dióxido de titânio. Por apresentarem uma função trabalho alta e absorverem na região ultravioleta do espectro, cristais de  $TiO_2$  têm um grande potencial de aplicação em células solares, como agentes fotocatalíticos, e até em dispositivos destinados a gerar hidrogênio através de hidrólise [16]. Em 1998, através de uma técnica hidrotérmica



**Figura 1.4:** a) Estrutura da camada do composto GaS vista de cima e de lado, respectivamente. b) Nanotubo de GaS formado a partir da camada mostrada em (a) [14]

que iremos explicar nos capítulos seguintes, Kasuga et al [17] sintetizaram nanotubos de  $TiO_2$ . A descrição de propriedades estruturais ligadas à formação desses nanotubos e a determinação de suas propriedades eletrônicas através de um formalismo teórico de primeiros princípios constituem o tema dessa dissertação. Ela está organizada da seguinte maneira:

No segundo capítulo, apresentamos a metodologia utilizada para a realização deste trabalho. Apresentamos a Teoria do Funcional da Densidade e a implementação dela empregada em nossos cálculos.

No terceiro capítulo, abordamos os aspectos estruturais para a nanocamada (001) do  $TiO_2$  na fase anatase e para o nanotubo formado por essa camada. A estabilidade do nanotubo é discutida a partir da comparação da energia de *strain* com o custo energético associado às bordas da camada.

No quarto capítulo, estudamos os aspectos eletrônicos para as camadas e o tubo. Estudamos o efeito de dopagens com átomos de carbono e de nitrogênio na estrutura eletrônica das camadas, e investigamos a modulação da energia do *gap* dos nanotubos por meio da aplicação de um campo elétrico transversal.

Finalmente, no último capítulo, apresentaremos as principais conclusões obtidas neste trabalho.

# Capítulo 2

---

## Metodologia

### 2.1 Introdução

O uso de computadores em física teórica não se constitui em novidade. O conceito de modelagem computacional de materiais, que consiste em simular ou recriar a realidade física dos átomos de um material através de computadores, apesar de mais recente, não é uma idéia nova. O que são novos, e por isso interessantes, são os limites que podem ser atingidos hoje em dia por este tipo de descrição e, conseqüentemente, a variedade de problemas que podem ser atacados.

O objetivo de recriar a realidade impõe restrições sérias à teoria. A mera descrição qualitativa, desejável e aceitável em muitas áreas da física, não é o suficiente aqui. É preciso uma teoria que produza acordos quantitativos com o experimento, e que, conseqüentemente, produza números confiáveis na ausência deste. Felizmente, tal método existe, e iremos descrevê-lo a seguir.

Pretende-se descrever o comportamento de elétrons e núcleos em um sólido. Para que se atinja um acordo quantitativo com experimentos, é fundamental um formalismo que descreva de maneira rigorosa a natureza quântica dos elétrons. É necessário que as aproximações envolvidas no cálculo sejam mínimas e controladas, podendo ser sistematicamente melhoradas. Por fim, é desejável uma teoria sem parâmetros empíricos de entrada (na verdade, os únicos parâmetros empíricos dos quais não podemos nos ver livres são os números atômicos dos elementos envolvidos e as constantes fundamentais da natureza). A este tipo de método convencionou-se chamar de método *ab initio* (ou método de primeiros princípios).

Os ingredientes e aproximações fundamentais do método são:

1. *Aproximação de Born-Oppenheimer*: Para desacoplar o movimento das coordenadas eletrônicas e nucleares.
2. *Teoria do Funcional da Densidade*: Para tratar o hamiltoniano eletrônico. Coloca a densidade eletrônica como variável básica e mapeia, de modo formalmente exato, o problema de muitos elétrons interagentes em um problema de elétrons independentes



sob a ação de um potencial efetivo.

3. *Aproximação do Pseudo-potencial*: Permite considerar explicitamente somente os elétrons de valência, responsáveis pela maior parte das propriedades de um sólido.

Esta metodologia permite que as diversas propriedades de um material, tais como parâmetro de rede, compressibilidade, distâncias interatômicas, energia de formação, migração de defeitos, espectro de fônons, etc, sejam determinadas, gerando resultados que podem ser comparados direta e quantitativamente com dados experimentais, seja como forma de interpretação, predição ou mesmo simulação de experimentos. Outra característica bastante atraente do método é sua versatilidade: pode ser aplicado, com graus de dificuldade variados, para diversos tipos de materiais (metais, isolantes, semicondutores, moléculas), nas mais diversas situações, tais como *bulk*, superfícies, interfaces, defeitos, etc.

Nas próximas seções iremos descrever os ingredientes necessários para a realização de cálculos de estrutura eletrônica

## 2.2 Estrutura Eletrônica

O ponto de partida da descrição quântica de um sistema qualquer está na utilização da equação de Schroedinger. Na sua forma independente do tempo, esta equação é escrita como:

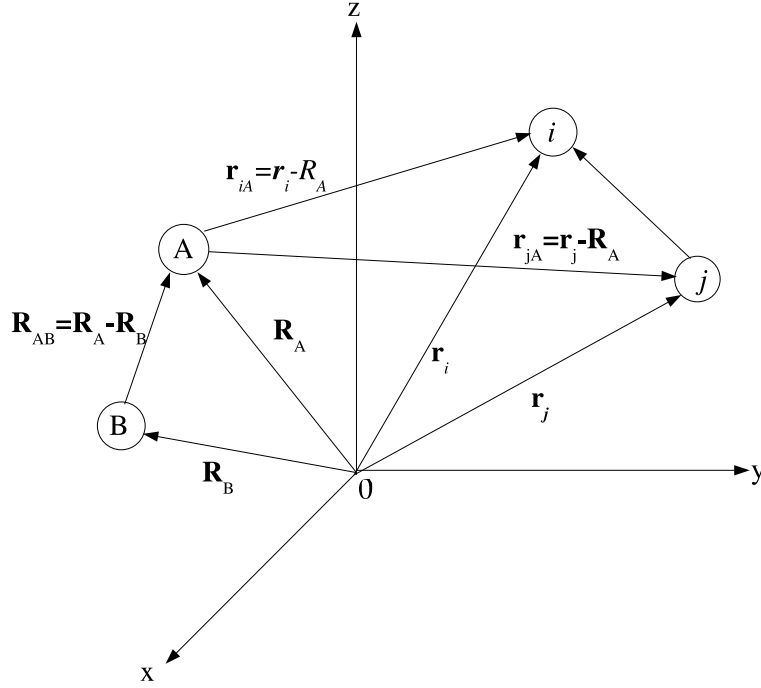
$$H\Psi = E\Psi \tag{2.1}$$

A aparente simplicidade da equação 2.1 desaparece a partir do momento em que procura-se aplicá-la a um átomo ou molécula. Na verdade, a representação acima corresponde a uma abreviação de vários termos. O termo H corresponde a um operador diferencial que permite obter informações sobre a energia do sistema. Mais especificamente esse operador é conhecido como operador hamiltoniano. Para um sistema molecular arbitrário (veja a Fig. 2.1 ) constituído por  $N$  núcleos e  $n$  elétrons (representados por letras maiúsculas e minúsculas, respectivamente), sua descrição completa não relativística é dada por:

$$H = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN} \tag{2.2}$$

onde:

$$T_N = \sum_{A=1}^N \frac{P_A^2}{2M_A} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{M_A} \tag{2.3}$$



**Figura 2.1:** Coordenadas de um sistema molecular:  $i, j$ =elétrons; A, B=núcleo.

$$T_e = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad (2.4)$$

$$V_{Ne} = - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{\vec{R}_{iA}} \quad (2.5)$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{i < j}^n \frac{1}{\vec{r}_{ij}} \quad (2.6)$$

$$V_{NN} = \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{\vec{R}_{AB}}, \quad (2.7)$$

onde  $T_N$  é o operador de energia cinética dos núcleos,  $T_e$  é o operador energia cinética dos elétrons,  $V_{Ne}$ ,  $V_{ee}$  e  $V_{NN}$  são os operadores de energia potencial de atração núcleo-elétron, repulsão elétron-elétron e repulsão núcleo-núcleo, respectivamente.  $P_A$  e  $p_i$  são operadores diferenciais de momento dos núcleos e elétrons, respectivamente,  $Z_A$  é a carga nuclear do núcleo  $A$ ,  $\vec{R}_{iA}$  é a distância entre o elétron  $i$  e núcleo  $A$ ,  $\vec{R}_{AB}$  a distância entre o núcleo  $A$  e o núcleo  $B$  e  $\vec{r}_{ij}$  é a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ . Nessas equações, usamos unidades atômicas, nas quais a carga do elétron ( $e$ ), a massa eletrônica ( $m_e$ ), a constante de Planck dividida por  $2\pi$  ( $\frac{\hbar}{2\pi}$ ) e a permissividade do vácuo multiplicada por  $4\pi$  ( $4\pi\epsilon_0$ ) possuem valores unitários.

A idéia central da teoria da estrutura eletrônica é o desenvolvimento de métodos que tratem as correlações eletrônicas com precisão suficiente para prever fenômenos exibidos na matéria a partir da equação 2.1. Portanto, para uma parte significativa dos problemas, normalmente estudados em mecânica quântica, uma primeira simplificação consiste em assumir que a equação de Schroedinger pode ser separada em uma parte eletrônica (correspondente às informações dos elétrons) e outra nuclear (correspondente às informações dos núcleos). Esta simplificação é conhecida como **Aproximação de Born-Oppenheimer**, a qual iremos descrever na próxima seção.

### 2.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer é uma suposição fundamental que é usada na simplificação da resolução da equação de Schroedinger, sendo um ponto central para o cálculo de estrutura eletrônica de átomos, sólidos, moléculas, etc. Baseando-se no princípio que os elétrons movem-se muito mais rapidamente do que os núcleos, tal aproximação é responsável pela separação dos movimentos dos elétrons e dos núcleos, de maneira que estes podem ser considerados fixos. Este princípio surge do fato da massa dos núcleos ser muito maior que a dos elétrons ( $M_{núcleo} \approx (10^4 \text{ a } 10^5)m_{elétron}$ ) [18]. Desta forma, os elétrons reagem instantaneamente à mudança das posições nucleares. Portanto, para sólidos, moléculas, átomos ou um material qualquer, uma boa aproximação é considerar os elétrons se movimentando em um campo de núcleos fixos, fazendo as funções de onda eletrônica dependerem apenas parametricamente das coordenada nucleares.

Com essa aproximação, o primeiro termo da direita da eq. 2.2, a energia cinética dos núcleos, pode ser desprezada, e o último termo, a energia de repulsão entre os núcleos, pode ser considerado constante. Qualquer constante adicionada a um operador não tem nenhum efeito nas suas autofunções e é somente adicionada aos autovalores desse operador. Os termos restantes na eq. 2.2, quando somados, formam a chamada hamiltoniana eletrônica, descrevendo o movimento dos  $N$  elétrons em um campo de  $M$  cargas pontuais fixas, dada por:

$$H_{elec} = T_e + V_{eN} + V_{ee}. \quad (2.8)$$

Como  $V_{eN}$  e  $V_{ee}$  dependem das posições nucleares, a solução para a equação de Schroedinger envolvendo a hamiltoniana eletrônica,

$$H_{elec}\Psi_{elec} = \varepsilon_{elec}\Psi_{elec}, \quad (2.9)$$

que descreve o movimento dos elétrons, é levada a uma fatorização da forma:

$$\Psi_{elec} = \Psi_{elec}[\vec{r}_i; \vec{R}_A], \quad (2.10)$$

dependendo explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares. A energia total,  $\varepsilon_{total}$ , para uma configuração nuclear  $\vec{R}_A$  é dada por:

$$\varepsilon_{total}(\{\vec{R}_A\}) = \varepsilon_{elec} + V_{NN}. \quad (2.11)$$

As equações 2.8 à 2.11 constituem o problema eletrônico, cujo tratamento é o interesse principal deste capítulo.

Uma vez resolvido o problema eletrônico, pode-se calcular o problema do movimento nuclear sob a mesma suposição usada na formulação do problema dos movimentos dos elétrons. Como todos os elétrons movem-se de maneira muito mais rápida do que os núcleos, uma aproximação razoável na eq. 2.2 é a substituição das coordenadas eletrônicas por seus valores médios. Isto gera a hamiltoniana nuclear para o movimento dos núcleos em um campo médio dos elétrons,

$$H_{nucl} = T_N + \langle T_e + V_{Ne} + V_{ee} \rangle + V_{NN} = T_N + \varepsilon_{elec} + V_{NN}$$

$$H_{nucl} = T_N + \varepsilon_{total} \quad (2.12)$$

Da equação 2.12 observamos que  $\varepsilon_{total}$  é o potencial devido ao movimento nuclear. Desta forma, na aproximação de Born-Oppenheimer o núcleo move-se em um potencial obtido da resolução do problema eletrônico. A solução da equação de Schroedinger para a hamiltoniana nuclear,

$$H_{nucl}\phi_{nucl} = E\phi_{nucl}, \quad (2.13)$$

descreve a vibração, rotação e translação da molécula, onde

$$\phi_{nucl} = \phi_{nucl}(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (2.14)$$

e  $E$  é a energia total da equação 2.1, na aproximação de Born-Oppenheimer, incluindo as energias eletrônica, vibracional, rotacional e translacional. Na mesma aproximação, a função de onda total de 2.2 ,

$$\Psi(\vec{r}_i; \vec{R}_A) = \phi_{elec}(\vec{r}_i; \vec{R}_A)\phi_{nucl}(\vec{R}_A). \quad (2.15)$$

A partir de agora, o problema rotacional-vibracional será desconsiderado, havendo uma concentração somente no problema eletrônico, isto é, em resolver a equação 2.9. Por simplicidade, os subscritos *elec* serão omitidos.

Mesmo considerando-se esta simplificação, a equação de Schroedinger só pode ser resolvida exatamente para sistemas monoelétrônicos. Para aplicá-la a sistemas multieletrônicos deve-se avaliar quais são as dificuldades para resolvê-la e procurar alternativas que permitam ao menos uma solução aproximada da mesma.

Desta forma, 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  $\Psi$  para a equação de  $N$  elétrons divide-se, assim, na busca de um conjunto de soluções  $\phi_i$  para  $N$  equações de um elétron. A maneira de formar a função de onda total a partir dos orbitais independentes define a qualidade do hamiltoniano efetivo que descreverá a interação entre os elétrons. Na próxima seção iremos descrever um dos modelos matemáticos mais simples utilizados para representar a estrutura eletrônica de sistemas microscópicos.

## 2.2.2 Teoria de Hartree

Os métodos de cálculos de estrutura eletrônica, por primeiros princípios, tentam mapear o sistema de muitos elétrons interagentes em um sistema de elétrons não interagentes. A dificuldade da solução para o problema multieletrônico está associado ao termo de repulsão intereletrônico visto na eq. 2.6. No formalismo de partículas independentes, este termo está incluído em um potencial efetivo com qualidade dependendo das hipóteses iniciais.

Na teoria de Hartree a hipótese é supor que o hamiltoniano total do sistema de  $N$  elétrons possa ser escrito de uma forma desacoplada, isto é, pelo somatório de hamiltonianas de 1 elétron da seguinte forma:

$$H = \sum_{i=1}^N h(i), \tag{2.16}$$

onde  $h(i)$  é o operador hamiltoniano que descreve as energias cada elétron.

A solução mais simples da equação de Schroedinger para o hamiltoniano 2.16 é obtida expressando-se a função de onda total dos elétrons,  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$ , como um produto simples de funções de onda de um elétron, que dependem das suas coordenadas espaciais

$\vec{r}_i$  da forma

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\phi_3(\vec{r}_3)\dots\phi_N(\vec{r}_N). \quad (2.17)$$

A função de onda escrita na forma da equação 2.17 é conhecida pelo nome de *produto de Hartree* e cada auto-função,  $\phi_i$ , é conhecida como orbital espacial, satisfazendo a condição de normalização  $\int d\vec{r}_i |\phi_i|^2 = 1$  e obedecendo a equação 2.18, conhecida como equação de Hartree:

$$h(i)\phi_i(\vec{r}_i) = \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_H \right) \phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_i), \quad (2.18)$$

onde,

$$V_H = \sum_{j \neq i} \int \frac{|\phi_j|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.19)$$

O autovalor do hamiltoniano 2.16 é a soma das autoenergias das funções de onda de cada elétron:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \dots \varepsilon_N. \quad (2.20)$$

O termo descrito pela eq. 2.19, potencial efetivo da teoria de Hartree, é resultado das hipóteses iniciais, pelas quais os elétrons são distinguíveis ao se atribuir um estado específico a cada um deles e ao se representar a função de onda total como um produto simples desses estados. O resultado é que a interação coulombiana com os demais elétrons aparece de forma média, isto é, cada elétron interage com a distribuição eletrônica  $|\phi_j|^2$  de cada um dos demais elétrons. Este é o significado do termo 2.19.

Deve-se chamar a atenção para o fato de que cada orbital,  $\phi_i$ , depende unicamente das coordenadas espaciais do respectivo elétron  $i$ . Desta maneira, a teoria de Hartree não contempla todas as características eletrônicas. Um desses aspectos corresponde a indistinguibilidade dos elétrons. Um outro seria o fato de que os elétrons são caracterizados como férmions e a interação de troca de elétrons de mesmo spin não aparece no potencial efetivo  $V_H$ . A teoria que leva em conta tais aspectos é chamada de *Hartree-Fock*, conforme está descrita na próxima seção.

### 2.2.3 Teoria de Hartree-Fock

Para incluir os efeitos de spin a função total deve ser função das coordenadas espaciais ( $\vec{r}$ ) e de spin ( $\omega$ ):

$$\vec{x} = \{\vec{r}, \omega\}. \quad (2.21)$$

As funções que agora incluem as coordenadas espaciais e de spin são denominadas de *spin-orbitais*. Uma outra característica que deve ser incluída na função de onda é que, uma vez que ela representa férmions, ela deve trocar de sinal toda vez que forem efetuadas trocas nas coordenadas de dois elétrons quaisquer, isto é:

$$\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N). \quad (2.22)$$

Uma função de onda que apresenta essa propriedade é denominada de função de onda antissimétrica.

Uma maneira simples de construir funções de onda antissimétricas é através de uma combinação linear de soluções do tipo 2.17, escrevendo a função de onda para um sistema de  $N$  elétrons como um determinante, chamado determinante de Slater:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_1(\vec{x}_2) & \dots & \phi_1(\vec{x}_n) \\ \phi_2(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_2(\vec{x}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(\vec{x}_1) & \phi_n(\vec{x}_2) & \dots & \phi_n(\vec{x}_n) \end{vmatrix}, \quad (2.23)$$

O primeiro termo da direita da equação 2.23 corresponde apenas a um fator de normalização. Construindo-se a função de onda através desse determinante, observa-se que todos os elétrons serão colocados em todos os spin-orbitais, e que se for efetuada uma troca de coordenadas entre esses elétrons, a função de onda trocará de sinal e será, portanto, antissimétrica.

Da mesma forma que na teoria de Hartree devemos obter as equações que descrevem o elétron independente que se move no potencial efetivo de *Hartree-Fock*. Para isto vamos aplicar o princípio variacional.

O princípio variacional permite encontrar a energia aproximada para o estado fundamental de um sistema quântico caracterizado por um hamiltoniano  $H$ . Assim, a melhor função de onda que representa o estado fundamental de um sistema é aquela que minimiza a energia eletrônica:

$$E = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle. \quad (2.24)$$

Para se chegar à equação de *Hartree-Fock* através do método variacional, adota-se o determinante de Slater 2.23 como função tentativa. Para isso, deve-se anular a variação em primeira ordem do funcional do valor esperado do hamiltoniano 2.8 quando se faz uma pequena variação arbitrária em 2.23, com a restrição de manter  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ . O problema da minimização com restrição é resolvido pelo método dos *multiplicadores de Lagrange*:

$$\delta \left[ E[\Psi] - \sum_i \varepsilon_i \int |\Phi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r} \right] = 0. \quad (2.25)$$

Isto leva á equação de *Hartree-Fock*[18]:

$$f(i) \phi(\vec{x}_i) = \varepsilon \phi(\vec{x}_i), \quad (2.26)$$

com

$$f(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}, \quad (2.27)$$

onde  $f(i)$  é o operador de *fock* e  $v^{HF}$  é o potencial efetivo de *Hartree-Fock*. Esse potencial pode ser interpretado como sendo o potencial médio sentido por um elétron  $i$  devido a todos os outros elétrons. O potencial  $v^{HF}$  se divide em um termo local e um não local:

$$v^{HF}(\vec{x}_i) = V_H(\vec{x}_i) + k_b \quad (2.28)$$

com  $V_H$  sendo o potencial de *Hartree* (termo local) dada na eq. 2.19. O último termo,  $k_b$ , surge da antissimetria da função de onda e é definido como potencial de *exchange*:

$$k_b(\vec{x}_i) \phi_a(\vec{x}_i) = \sum_b \int d\vec{x}_j \phi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|} \phi_a(\vec{x}_j) \quad (2.29)$$

Esse é o termo não local e indica a correlação entre elétrons de spins paralelos. Para obter a correlação entre spins opostos, deve-se considerar a função de onda exata [18] do sistema:

$$|\Psi_i\rangle = C_o |\Psi_o\rangle + \sum_{ra} C_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b, r<s} C_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c, r<s<t} C_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots, \quad (2.30)$$

na qual  $|\Psi_a^r\rangle$  representa os possíveis estados com excitações simples, no qual o elétron que ocupava o orbital  $\phi_a$  foi transferido para o orbital  $\phi_r$ . O terceiro termo representa



os estados duplamente excitados, e assim sucessivamente. Os determinantes de Slater  $|\Psi_o\rangle, |\Psi_a^r\rangle, \dots$  são definidos por especificação da configuração dos spins orbitais que os formam. Este procedimento é chamado interação de configuração (Configuration Interaction, CI). Na CI estão incluídos os efeitos de *exchange* e de correlação. A série infinita (2.30) deve ser truncada em algum termo. A solução para o problema de  $N$  elétrons na aproximação CI é obtida utilizando-se (2.30) como função tentativa no método variacional. Tal procedimento leva a um problema de alto custo computacional e aplicável somente para sistemas simples.

Na próxima seção iremos descrever um outro método que engloba os efeitos de *exchange*-correlação e é aplicável a um maior número de sistemas.

## 2.2.4 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade ( Density Functional Theory, DFT ) é o método mais usado nos dias de hoje para cálculos de estrutura eletrônica. Esta teoria teve sua formulação em um artigo escrito por P. Hohenberg e W. Kohn em 1964 [19] e valeu, a este último, o prêmio Nobel de química em 1998. Estes autores mostraram que, para um sistema quântico de muitos corpos, a densidade eletrônica tem um papel central: *a densidade pode ser considerada como variável básica, isto é, todas as propriedades do estado fundamental do sistema podem ser consideradas como funcional único da densidade eletrônica*. Pouco tempo depois, em 1965, Kohn e Sham propuseram uma aproximação [20]: a substituição de um problema de muitos corpos por um sistema auxiliar de partículas independentes. Dessa forma, para um sistema de átomos, moléculas ou sólidos, obteve-se uma teoria que introduz os efeitos de troca e correlação entre os elétrons de maneira formalmente exata, porém, mantendo a simplicidade do modelo de partícula independente. Vejamos como isso pode ser feito.

A partir do parágrafo anterior, pode-se afirmar que para um sistema de  $N$  elétrons sujeitos a um potencial externo  $v(\vec{r})$ , a energia do estado fundamental é um funcional único da densidade eletrônica  $n(\vec{r})$ :

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}), \quad (2.31)$$

na qual o somatório é feito sobre todos os estados ocupados desse sistema hipotético de  $N$  elétrons não interagentes.

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 valor correto de  $n(\vec{r})$  para um sistema com o número fixo de partículas.

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

$$E[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}') d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + G[n], \quad (2.32)$$

na qual o primeiro termo é a contribuição do potencial externo  $v(\vec{r})$ . O segundo termo é energia clássica de Coulomb (termo de Hartree) e o terceiro termo é definido como:

$$G[n] = T[n] + E_{xc}[n]. \quad (2.33)$$

Nessa equação,  $T[n]$  é a energia cinética de um sistema fictício de partículas não interagentes, dada por:

$$T[n] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \Psi_i^*(\vec{r}) \frac{\nabla^2}{2} \Psi_i(\vec{r}), \quad (2.34)$$

e  $E_{xc}$  é a energia restante para completar  $E[n]$ , definida nesse formalismo como a energia de *exchange*-correlação do sistema original com densidade  $n(\vec{r})$ .

Para obter as equações que descrevem o estado fundamental do sistema, aplica-se o princípio variacional como foi feito para obter as equações de Hartree-Fock, mas considerando a densidade eletrônica  $n(\vec{r})$  como variável básica. Assim, devemos procurar o mínimo de energia  $E[n]$ , com a restrição de manter fixo o número  $N$  de partículas. Matematicamente, devemos fazer  $\frac{\delta E[n]}{\delta n} = 0$ , mantendo  $\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N$ . Utilizando o método de Lagrange, esse problema é equivalente a encontrar o mínimo do funcional de lagrange  $L[n]$ :

$$L[n] = E[n] - \epsilon_i \left( \int n(\vec{r}) d\vec{r} - N \right). \quad (2.35)$$

na qual  $\epsilon_i$  são os multiplicadores de lagrange. Fazendo  $\frac{\delta L[n]}{\delta n} = 0$  com  $E[n]$  dado pela 2.32, obtém-se as equações de Kohn-Sham:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right] \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}). \quad (2.36)$$

A equação acima foi obtida de maneira formalmente exata. Nota-se que essa é análoga à equação de Schroedinger de uma partícula, sob um potencial efetivo dado por:

$$v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \quad (2.37)$$

A obtenção da energia total e da densidade de carga é realizada pela solução iterativa do sistema de equações. Parte-se de uma densidade de carga inicial, obtém-se o hamiltoniano de *Kohn-Sham*, 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. Então a energia total obtida através das equações 2.32, 2.33, 2.36 é:

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}(n(\vec{r})) - \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.38)$$

Para que a equação de Kohn-Sham possa ser resolvida é necessário fazer aproximações em  $E_{xc}[n]$ . Uma aproximação comumente usada é a aproximação da densidade local (LDA). Nessa aproximação,  $E_{xc}$  toma a forma [20]:

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (2.39)$$

na qual  $\epsilon_{xc}$  é a energia de *exchange*-correlação por elétron em um gás homogêneo de elétrons que tem a mesma densidade em  $\vec{r}$  que o gás original. Nessa aproximação, ignoram-se correções à energia de *exchange*-correlação devido à inhomogeneidades da densidade eletrônica em pontos próximos de  $\vec{r}$ .

A energia total pode ser escrita escrita como:

$$E_{tot} = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int n(\vec{r}) [\epsilon_{xc}(n(\vec{r})) - \mu_{xc}(n(\vec{r}))] d\vec{r}, \quad (2.40)$$

sendo:

$$\mu_{xc}(n(\vec{r})) = \frac{d}{dn} (\epsilon_{xc}(n) n(\vec{r})). \quad (2.41)$$

Pode-se melhorar a aproximação local se substituirmos a eq. 2.39 por uma função que dependa não só de  $n(\vec{r})$  mas também do gradiente de  $n$ :

$$E_{xc} = \int f(n, \nabla n) d\vec{r}. \quad (2.42)$$

Essa é a chamada a aproximação do gradiente generalizado (GGA) [21].

Uma outra aproximação que visa tornar o método *ab initio* aplicável a sistemas maiores é dada na teoria de *pseudo-potencial* [22], [23], [24], onde a densidade de carga total, dada pela eq. 2.31, é dividida em duas contribuições: *uma de caroço e outra de valência*. Veremos isso na próxima seção.

## 2.2.5 Pseudo-Potenciais

A teoria dos pseudo-potenciais foi desenvolvida para simplificar cálculos de estrutura eletrônica. Sua base física reside no fato de que pode-se dividir os estados eletrônicos, presentes em moléculas e sólidos, em dois tipos: *os de caroço e os de valência*. Os primeiros são fortemente ligados e mais próximos aos núcleos, e permanecem quase inalterados quando o átomo é colocado em diferentes ambientes químicos. Portanto, elimina-se a necessidade de incluir estados de caroço nos cálculos de estrutura eletrônica. Os estados de valência são responsáveis pelas ligações químicas. A idéia, então, é substituir o forte potencial iônico e potencial causado pelos elétrons de caroço por um *pseudo-potencial* agindo em pseudo funções de onda de valência.

Uma 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. Portanto, o pseudo-potencial deve representar bem o comportamento dos elétrons fora da região de caroço. Isto é conseguido impondo as seguintes condições:

1. Os autovalores de valência reais e pseudo devem ser iguais, e as pseudo funções de onda devem ser iguais às funções de onda reais para distâncias maiores do que um raio de corte  $r_{core}$  definido, isto é

$$\epsilon_l^{ps} = \epsilon_l^{real} \quad (2.43)$$

e

$$\Psi_l^{ps}(r) = \Psi_l^{real}(r). \quad (2.44)$$

Isso para  $r > r_{core}$ . Além disso, as derivadas de  $\Psi_l^{ps}$  e  $\Psi_l^{real}$  devem ser iguais no ponto  $r = r_{core}$ . Isso assegura que a pseudo função de onda encontra a função de onda real de modo contínuo e diferenciável em  $r_{core}$ .

2. A condição anterior implica que

$$\int_0^r r^2 |\Psi^{ps}(r)|^2 dr = \int_0^r r^2 |\Psi^{real}(r)|^2 dr, r > r_{core}, \quad (2.45)$$

ou seja, a carga contida na esfera de raio  $r_{core}$  é igual para as duas funções de onda (conservação da norma). Essa propriedade garante, através do teorema de Gauss, que o potencial eletrostático, produzido fora do raio de corte, seja o mesmo para as distribuições de carga real e pseudo.

3. A derivada logarítmica das funções real e pseudo e suas derivadas em relação à energia devem concordar para  $r$  maior do que o raio de corte. Esse fato garante que as propriedades de espalhamento sejam reproduzidas pelo pseudo potencial, já que a diferença entre a função de onda incidente e espalhada está relacionada com a derivada logarítmica da função de onda. A identidade relacionada com essa última propriedade pode ser escrita da seguinte forma [25]:

$$2\pi \left[ (r\Psi)^2 \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln\Psi \right] = 4\pi \int_0^R \Psi^2 r^2 dr. \quad (2.46)$$

Para a realização de cálculos atômicos *ab-initio*, deve-se escolher uma configuração atômica de referência. Assim, considerando-se uma blindagem eletrônica com simetria esférica, os cálculos serão realizados auto-consistentemente através da resolução da equação radial de Kohn-Sham:

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

na qual  $V[n, r]$  é a soma dos potenciais iônico, de Hartree e de *exchange*-correlação, na aproximação de densidade local ou de gradiente generalizado:

$$V[n, r] = -\frac{Z}{r} + V_H + V_{xc}. \quad (2.48)$$

A seguir, algumas transformações são feitas em  $V$  e nas funções de onda a fim de se obter pseudo funções de onda atômicas sem nós [23], e que satisfaçam as condições mencionadas anteriormente.

Uma vez conhecida a pseudo função de onda, o pseudo potencial é obtido pela inversão da equação de Kohn-Sham 2.47:

$$V^{ps} = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\Psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r\Psi_l^{ps}]. \quad (2.49)$$

Como o pseudo potencial deve ser utilizado em diferentes ambientes químicos, deve-se retirar a blindagem dos elétrons de valência, já que essa depende do ambiente químico em que o pseudo potencial está. Isso é feito subtraindo-se o potencial de Hartree e o de *exchange*-correlação do potencial 2.49, gerando, assim, o pseudo-potencial iônico:

$$V_{ion,l}^{ps} = V_l^{ps}(r) - V_H^{ps}(r) - V_{xc}^{ps}(r) \quad (2.50)$$

Feito isso o pseudo potencial iônico é dividido em uma parte local, coulombiana de longo alcance e independente de  $l$ , e uma parte semi-local, de curto alcance e dependente de  $l$ , de maneira que, na forma de operador, o pseudo potencial iônico pode ser escrito como

$$\hat{V}_{ion}^{ps} = V_{ion,local}^{ps}(r) + V_{sl}(r) \sum_l V_{sem,l}|l\rangle\langle l|. \quad (2.51)$$

Para raios grandes a parte local  $V_{ion,local}^{ps}(r)$  de 2.51 comporta-se como  $-\frac{Z_{valência}}{r}$ . A parte semi-local  $V_{sl} = \sum_l V_{sem,l}|l\rangle\langle l|$ , deve ser truncada para algum valor de  $l$  que deverá ser escolhido de maneira que o espalhamento atômico seja reproduzido. O potencial semi-local pode ser transformado em um não local usando o procedimento sugerido por Kleinman-Bylander [23]:

$$V_{naolocal,l}^{KB}(r) = \frac{|V_{sl}(r)\Psi_l^{ps}(r)\rangle \langle \Psi_l^{ps}(r)V_{sl}(r)|}{\langle \Psi_l^{ps}(r)|V_{sl}(r)|\Psi_l^{ps}(r)\rangle} \quad (2.52)$$

Onde  $\Psi_l^{ps}(r)$  é a pseudo função de onda de referência que contém o momento angular para o qual o pseudo potencial foi calculado. O termo semi-local escrito na forma 2.52 permite uma economia de tempo computacional.

Na próxima seção iremos discutir um outro aspecto que visa diminuir o esforço computacional nos cálculos de estrutura eletrônica. Trata-se da escolha de uma base de funções atômicas (LCAO - *Linear Combination of Atomic Orbitals*) para expansão dos orbitais moleculares chamado LCAO.

## 2.2.6 LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals

As equações de Kohn-Sham são equações íntegro-diferenciais. A introdução de um conjunto de funções de base para a expansão das autofunções  $\Psi_i$  permite transformá-las em uma equação algébrica, que pode ser resolvida por métodos básicos de diagonalização de matrizes. Uma opção é usar funções atômicas como funções de base. Vejamos como isso pode ser feito.

Sabe-se que devido à simetria translacional das células unitárias dos sólidos, qualquer função de onda  $\Psi_i$  deve satisfazer o teorema de Bloch [26]:

$$\Psi_i(\vec{r} - \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\Psi_i(\vec{r}), \quad (2.53)$$

onde  $\vec{R}$  é um vetor da rede.

Uma forma possível de escrever  $\Psi_i$ , obedecendo à condição 2.53, é exprimi-la como uma combinação de funções de Bloch, definidas como:

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{R}_\alpha} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_\alpha} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_\alpha), \quad (j = 1, \dots, n), \quad (2.54)$$

onde  $\varphi_j$  é uma função de onda localizada ou centrada em um átomo  $\alpha$  da base, e  $n$  é o número de funções em um átomo da base. O somatório é sobre todos os vetores da rede do cristal para todos os átomos da base. Desta forma, utiliza-se  $\{\Phi_j\}$  como uma base para a expansão de  $\Psi_i(\vec{k}, \vec{r})$ , que toma a seguinte forma:

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j'}^n C_{ij'}(\vec{k}) \Phi_{j'}(\vec{k}, \vec{r}), \quad (2.55)$$

na qual os  $C_{ij'}$  são os coeficientes da expansão. Para determinar tais coeficientes, partimos da equação de autovalores  $H\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i$ . Isolando o valor de  $\varepsilon_i$  e aplicando a equação 2.55, temos:

$$\varepsilon_i(\vec{k}) = \frac{\langle \Psi_i | H | \Psi_i \rangle}{\langle \Phi_i | \Phi_i \rangle} = \frac{\sum_{jj'}^n C_{ij}^* C_{ij'} H_{jj'}(\vec{k})}{\sum_{jj'}^n C_{ij}^* C_{ij'} S_{jj'}(\vec{k})}, \quad (2.56)$$

na qual  $H_{jj'}$  e  $S_{jj'}$  são elementos de matriz, definidos como:

$$H_{jj'} = \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle, \quad (2.57)$$

$$S_{jj'} = \langle \Phi_j | S | \Phi_{j'} \rangle. \quad (2.58)$$

Da equação 2.56, podemos aplicar o método variacional para minimizar o valor de  $\varepsilon_i(\vec{k}, C_{ij})$ . Assim, fazendo  $\frac{\delta \varepsilon_i(\vec{k}, C_{ij})}{\delta C_{ij}^*} = 0$ , obtemos

$$\sum H_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'} = \varepsilon(\vec{k}) \sum_{j'}^n S_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'} \quad (2.59)$$

A equação 2.59 representa um sistema de equações que pode ser escrito na forma matricial do seguinte modo:

$$HC_i = \varepsilon_i(\vec{k}) SC_i, \quad (2.60)$$

onde  $C_i$  é um vetor coluna:

$$C_i = \begin{bmatrix} C_{i1} \\ C_{i2} \\ C_{i3} \\ \vdots \\ C_{in} \end{bmatrix}. \quad (2.61)$$

Sabe-se que o problema da equação 2.60 possui solução diferente da trivial quando

$$\det [H - \varepsilon S] = 0. \quad (2.62)$$

A solução de 2.62, chamada de equação secular, fornece todos os autovalores  $\varepsilon_i(\vec{k})$  para um dado  $\vec{k}$ . Finalmente podemos usar 2.56 e 2.59 para obter os coeficientes  $C_i$ .

Na próxima seção iremos descrever a implementação de todo o formalismo discutido anteriormente.

## 2.2.7 Implementação do Formalismo

Para implementar o formalismo e realizar os cálculos de estrutura eletrônica, contidos neste trabalho, foi utilizado o SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms). O SIESTA é um programa de cálculo computacional por primeiros princípios, isto é, realiza cálculos auto-consistentes utilizando toda a teoria descrita anteriormente. Faremos agora um estudo do hamiltoniano de Kohn-Sham e a base para a expansão dos estados eletrônicos utilizados no SIESTA.

Segundo o que já observamos anteriormente, o hamiltoniano de Kohn-Sham tem a seguinte forma:

$$H^{KS} = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}, n) \right], \quad (2.63)$$

que, sob a separação em potenciais locais (longo alcance) e não locais (curto alcance) para o potencial de  $V_{ion}(\vec{r})$ , segundo o esquema de Kleinman-Bylander [23], se transforma em:

$$H_{KS} = \left[ T + \sum_I \left( V_{at}^{local}(\vec{r}) + V_{at}^{nl}(\vec{r}) \right) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}, n) \right]. \quad (2.64)$$

A parte local do pseudo potencial é um operador de longo alcance que além do raio de corte do pseudo potencial toma a forma  $\frac{Z}{r}$ , na qual  $Z$  é a carga do pseudo-íon (carga



atômica menos a carga dos elétrons de caroço). No SIESTA, existe uma maneira especial de descrever esse termo com o objetivo de eliminar o longo alcance em  $r$ . Uma primeira etapa consiste na definição conveniente da base [27, 29] para a expansão dos estados eletrônicos. Essa será constituída de pseudo orbitais de valência de alcance limitado, isto é, eles são anulados para raios superiores a um determinado raio de corte. Com isso, o problema de encontrar as autofunções do hamiltoniano de Kohn-Sham se torna matematicamente semelhante ao método LCAO, descrito anteriormente. A definição do raio de corte faz com que determinado orbital interaja com um número limitado de outros orbitais, diminuindo o número de elementos de matriz a ser calculados.

Definir um raio de corte para orbitais atômicos é o mesmo que confinar o átomo, o que produz um acréscimo de energia em seus autovalores. A fim de sistematizar e balancear todos os diferentes raios de corte, usa-se o mesmo valor desse acréscimo para todos os átomos.

Se usamos uma função de base para cada orbital de valência, temos uma base mínima ou *single zeta*. Pode-se melhorar a base se usarmos duas funções para cada orbital de valência. Teremos então uma base (*double-zeta*) (DZ). Para gerar essa segunda função, o SIESTA usa uma função auxiliar que reproduz a primeira além de um certo raio, e aproxima-se da origem seguindo uma forma polinomial  $r^l(a_l - b_l r^2)$ . A segunda função é obtida pela diferença entre a primeira e essa auxiliar. Uma base ainda mais completa pode ser obtida incluindo-se orbitais de polarização, isto é, os orbitais atômicos com uma unidade de momento angular a mais que o último orbital de valência ocupado. Essa é a base (*double-zeta*) com polarização (DZP).

Agora, pode-se escrever os estados eletrônicos  $\Psi_i$ , expandidos em um conjunto de bases atômicas obtidas anteriormente, como:

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mu} C_{\mu i} |\Phi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_I)\rangle, \quad (2.65)$$

na qual  $C_{\mu i}$  são os coeficientes da expansão.

O passo seguinte é separar a carga eletrônica em duas contribuições: uma soma da carga dos átomos neutros e isolados ( $n_0$ ) e uma carga de deformação ( $\delta n_0$ ) que leva em conta a informação da redistribuição de carga devido às ligações químicas, isto é:

$$n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \delta n(\vec{r}) = \sum_I n_I(\vec{r} - \vec{R}_I) + \delta n(\vec{r}). \quad (2.66)$$

Dado a linearidade da equação de Poisson, essa decomposição se transmite ao potencial de Hartree:

$$V_H(\vec{r}, n) = V_H(n_0) + V_H(\delta n) = V_H(n_0) + \delta V_H. \quad (2.67)$$

Define-se então o potencial de um átomo neutro ( $V^{neutro}$ ) como a soma da parte local do pseudo potencial mais o potencial de Hartree gerado pela densidade de carga  $n_0$ . O teorema de Gauss afirma que para cada átomo, devido a neutralidade da carga, além do raio de corte do orbital mais estendido, este potencial se anulará. Desta forma, obtemos também um potencial de curto alcance:

$$V_I^{neutro}(\vec{r} - \vec{R}_I) = V_I^{local}(\vec{r} - \vec{R}_I) + V_I^H(n_0). \quad (2.68)$$

Logo o hamiltoniano será descrito como:

$$H^{KS} = T + \sum_I V_I^{nl}(\vec{r} - \vec{R}_I) + \sum_I V_I^{neutro}(\vec{r} - \vec{R}_I) + \delta V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}, n). \quad (2.69)$$

Com exceção dos dois últimos termos,  $V_H(\vec{r})$  e  $V_{xc}(\vec{r}, n)$ , os demais termos do hamiltoniano não dependem da densidade de carga, só dependem 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  $\langle \phi_\mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \phi_\nu \rangle$  e a matriz de overlap  $S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle$ , e integrais de três centros, como  $\langle \phi_\mu | V_I^{nl}(\vec{r} - \vec{R}_I) | \phi_\nu \rangle$  e  $\langle \phi_\mu | V_I^{neutro}(\vec{r} - \vec{R}_I) | \phi_\nu \rangle$ .

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

$$T_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \phi_\nu(\vec{r} - d\vec{k}) \rangle, \quad (2.70)$$

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

Estudamos agora as integrais de três centros, começando pelo termo  $V^{neutro}$ . A definição de  $V^{neutro}$  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  $r > r_{core}$ , fazendo com que  $V^{neutro}$  seja de curto alcance. Desta maneira, a integral:

$$\langle \phi(\vec{r} - \vec{r}_1) | V^{neutro}(\vec{r} - \vec{r}_3) | \phi(\vec{r} - \vec{r}_2) \rangle, \quad (2.71)$$

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

$$|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| < 2r_{core}; \quad (2.72)$$

$$|\vec{r}_2 - \vec{r}_3| < 2r_{core}; \quad (2.73)$$

$$|\vec{r}_1 - \vec{r}_3| < 2r_{core}. \quad (2.74)$$

Falta agora estudar os termos do hamiltoniano que dependem da densidade eletrônica auto-consistente, a saber, o potencia de Hartree  $\delta V_H$  criado pela densidade de carga  $\delta n$ , e o potencial de *exchange*-correlação  $V_{xc}(n)$ . Primeiramente, a densidade eletrônica é obtida a partir das equações de Kohn-Sham e é dividida em  $n_0$  e  $\delta n$ . A solução da equação de Poisson para a densidade  $\delta n$  fornece o potencial de Hartree  $\delta V_H$ . O potencial de *exchange*-correlação pode ser obtida de forma trivial conhecida a sua forma funcional. Deste modo, conhecemos  $\delta V_H$  e  $V_{xc}(n)$  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:

$$V(\vec{k}) = \frac{4\pi}{k^2} \rho(\vec{k}), \quad (2.75)$$

onde  $V(\vec{k})$  e  $\rho(\vec{k})$  são transformadas de fourier do potencial e densidade respectivamente.

A estabilidade estrutural de novos materiais, a qual é um dos objetivos deste trabalho, é obtida utilizando o teorema de Hellman-Feynman, conforme descreveremos abaixo.

## 2.2.8 Relaxações Estruturais

O estudo de estruturas periódicas deve-se começar definindo uma célula unitária juntamente com os seus átomos da base. O próximo passo é gerar uma densidade eletrônica inicial  $n_0$ , a qual é escrita como sendo a soma de densidades eletrônicas de átomos isolados. Esta densidade é utilizada para gerar o hamiltoniano de Kohn-Sham  $H^{KS}$ . Deve-se resolver a equação de Schrodinger para este hamiltoniano:

$$H^{KS} |\Psi_i\rangle = \varepsilon_i |\Psi_i\rangle. \quad (2.76)$$

A função de onda  $\Psi_{KS}$  é então expandida em uma base de pseudo orbitais atômicos. Fazendo isto, o problema se torna semelhante ao método LCAO. Desta forma, para encontrar as autofunções do hamiltoniano de Kohn-Sham, deve-se encontrar os elementos de matriz  $H_{jj'}^{KS}$  e  $S_{jj'}^{KS}$  da mesma forma que as equações 2.57 e 2.58.

Encontrados os elementos de matriz, diagonaliza-se o hamiltoniano para encontrar os autovalores e autovetores de  $H^{KS}$ . Porém, isto foi somente um primeiro passo e os

resultados não são necessariamente a solução do problema que está sendo estudado. A solução deve ser obtida de maneira auto-consistente. As autofunções, obtidas anteriormente, devem ser utilizadas para gerar uma nova densidade eletrônica. Com esta nova densidade é criado um novo hamiltoniano de Kohn-Sham. Com este, são obtidos novas autofunções. Assim, o processo é repetido até que a diferença, entre a densidade de um passo anterior com a densidade atual, seja menor que um valor pré-estabelecido.

Então, a energia total do sólido pode ser calculada a cada passo auto-consistente. Como foi visto na aproximação de Born-Oppenheimer, a energia total deve ser a soma das energias eletrônica e de interação dos núcleos. Utilizando o formalismo DFT e os pseudo orbitais na base dos pseudo orbitais atômicos, pode-se escrever a energia total como:

$$E_{total} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n] - \int \mu_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r} + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}. \quad (2.77)$$

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  $n_0$ :

$$E_{total} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n] - \int \mu_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int V_H(n_0)n_0(\vec{r})d\vec{r} + \left[ \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} - \frac{1}{2} \int V_H(n_0)n_0(\vec{r})d\vec{r} \right]. \quad (2.78)$$

O termo entre colchetes é de curto alcance, levando a uma redução do custo computacional.

Como vimos na aproximação de Born-Oppenheimer a energia total é o potencial efetivo para os núcleos devido aos elétrons. Assim, a força  $\vec{F}_A$  que está atuando em um átomo  $A$  na posição  $\vec{R}_A$ , é obtida diferenciando-se energia total 2.77 com relação a posição  $\vec{R}_A$ . Isto é equivalente ao teorema de Hellman-Feynman:

$$\vec{F}_A = -\frac{\partial}{\partial \vec{R}_A} E_{total} \quad (2.79)$$

A relaxação estrutural ou configuração estrutural mais estável é obtida quando a maior componente do vetor força em todos os átomos for menor que uma tolerância pré-estabelecida.

## Capítulo 3

---

# Nanotubos de Dióxido de Titânio - Aspectos Estruturais

### 3.1 Introdução e objetivos

Passamos agora à discussão sobre a energética de formação dos nanotubos de  $TiO_2$ . Nanotubos de dióxido de titânio podem ser sintetizados a partir do aquecimento da mistura de partículas de  $TiO_2$  na forma anatase com uma solução aquosa de  $NaOH$ . A observação do material resultante em um microscópio de transmissão eletrônica revela a existência de estruturas cilíndricas e multicamadas. Histogramas de distribuição de diâmetros geralmente apresentam picos maiores em 70 Å e 80 Å. No entanto, existe grande controvérsia na literatura em relação ao mecanismo de formação, composição e estrutura dos nanotubos. Kasuga *et al* [17] assumiram uma composição do tipo  $TiO_2$  anatase, como proposta para as paredes do tubo, que foi reforçada por outros pesquisadores. Estruturas mais complexas tais como  $H_2Ti_3O_7 \cdot nH_2O$  [30],  $Na_xH_{2-x}Ti_3O_7$  [31],  $Na_2Ti_3O_4(OH)_2$  [32],  $Na_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$  [33] também têm sido sugeridas. Em particular, Zhang *et al* [34] sintetizaram nanotubos, conforme descrito acima, e propuseram um mecanismo de formação pelo qual uma fase desordenada é formada inicialmente, quando o  $TiO_2$  reage com  $NaOH$ . Essa fase recristaliza em camadas com composição de  $H_2Ti_3O_7$ . No modelo proposto, a deficiência de H na superfície superior das camadas é responsável por uma assimetria que leva ao dobramento da camada, formando o tubo.

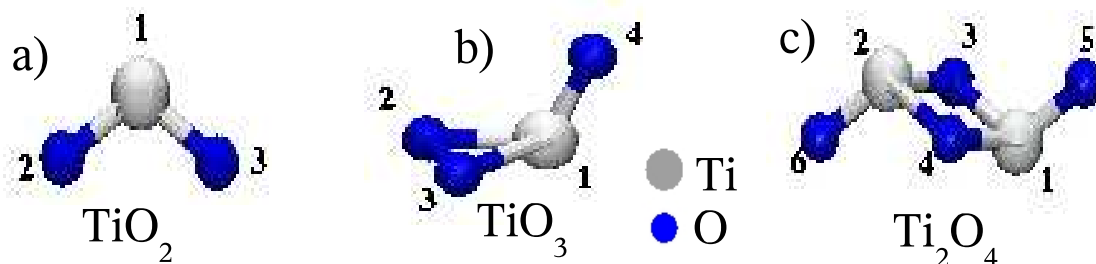
Neste capítulo, nosso objetivo é investigar aspectos energéticos relacionados à formação de nanotubos de dióxido de titânio. Para isso, partiremos de uma determinada camada da fase *bulk*-anatase, para em seguida formar o nanotubo. A energética da formação dos tubos será discutida a partir da energia de *strain* e da comparação entre essa energia e a energia associada às terminações de estruturas planares. Comparamos ainda nosso modelo para o nanotubo de  $TiO_2$  com outros nanotubos existentes, como de carbono, GaSe e GaS.

## 3.2 Teste da Metodologia

Como discutido no capítulo de metodologia, a aplicação do formalismo DFT requer inicialmente uma escolha de uma base de funções para a expansão dos orbitais de Kohn-Sham. O número de funções presentes na base determina o custo computacional, podendo tornar proibitivos certos cálculos. Como estamos interessados em sistemas formados por centenas de átomos, como será o caso dos nanotubos de  $TiO_2$ . Vamos escolher uma base relativamente pequena, mas mostraremos a seguir que ela reproduz satisfatoriamente várias propriedades de moléculas envolvendo átomos de Ti e O, bem como propriedades estruturais de  $TiO_2$  na forma sólida.

Descreveremos primeiramente a base. Ela é uma base *double-zeta* (DZ), tendo 8 orbitais centrados nos átomos de oxigênio (duas funções do tipo orbitais 2s, e 6 funções do tipo orbitais 2p) e 12 orbitais centrados em cada átomo de titânio (duas funções do tipo 4s, e 10 funções do tipo 3d). O raio de corte de cada um desses orbitais é dado por uma energia de confinamento de 0.01 Ry.

Para testar esses parâmetros, começaremos pela comparação de cálculos envolvendo pequenas moléculas com outros resultados na literatura. Essas moléculas possuem estruturas do tipo  $Ti_xO_y$ . São elas:  $TiO_2$ ,  $Ti_2O_4$ ,  $TiO_3$ . Suas estruturas de equilíbrio estão indicados nas Figs. 3.1(a), 3.1(b) e 3.1(c), respectivamente.



**Figura 3.1:** Geometrias de equilíbrio para moléculas do tipo  $Ti_xO_y$  : a)  $TiO_2$ , b)  $TiO_3$  e c)  $Ti_2O_4$ . [35]

A comparação de distâncias interatômicas e ângulos é feita com relação ao trabalho de K. S. Jeong *et al* [35], que empregou um formalismo *ab initio* baseado na teoria de Hartree-Fock, e pode ser vista na tabela 3.1.

Os resultados experimentais [36], para a molécula de  $TiO_2$  são de  $1.62 \pm 0.08 \text{ \AA}$  para o comprimento da ligação Ti-O e  $110^\circ \pm 15^\circ$  para o ângulo Ti-O-Ti, em boa concordância com nossos resultados ( $1.65 \text{ \AA}$  e  $110.4^\circ$ , respectivamente).

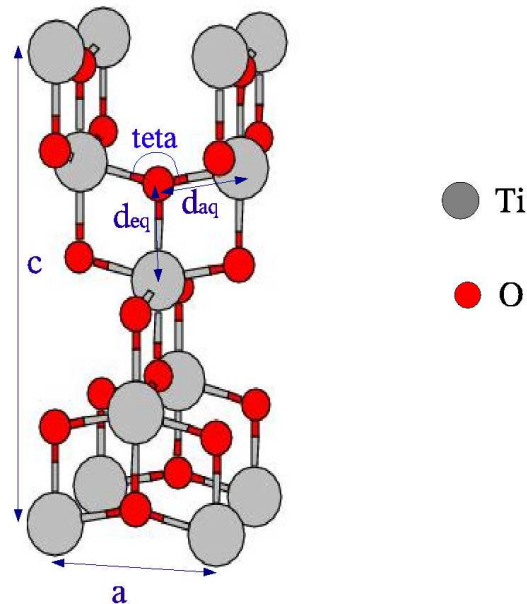
Molécula	Nosso Trabalho	Outros Trabalhos
$TiO_2$	$r_{12} = 1.65\text{\AA}$ e $\theta_{213} = 110,38^\circ$	$r_{12} = 1.62\text{\AA}$ e $\theta_{213} = 110^\circ$
$TiO_3$	$r_{12} = 1.91\text{\AA}$ e $\theta_{213} = 65.94^\circ$	$r_{12} = 1.81\text{\AA}$ e $\theta_{123} = 66^\circ$
$Ti_2O_4$	$r_{12} = 1.91\text{\AA}$ e $\theta_{314} = 84.55^\circ$	$r_{12} = 1.84\text{\AA}$ e $\theta_{314} = 86^\circ$

**Tabela 3.1:** Parâmetros da Estrutura otimizada para moléculas do tipo  $Ti_xO_y$  comparada com outros trabalhos [35]

Parâmetro	Experimental	Nosso Trabalho	Outros Trabalhos
a (Å)	3.782	3.838	3.692
c (Å)	9.502	9.828	9.471
$d_{eq}$	1.932	1.969	1.893
$d_{aq}$	1.979	2.031	1.948
teta	$156.3^\circ$	$155.8^\circ$	$154.4^\circ$

**Tabela 3.2:** Parâmetros da Estrutura otimizada para o  $TiO_2$  anatase comparada com resultados experimentais [38] e outros trabalhos [37]

Também comparamos alguns parâmetros da estrutura do *bulk* do  $TiO_2$  na forma anatase com outros trabalhos e resultados experimentais. A estrutura de sua célula unitária, com seus parâmetros estruturais, tais como comprimento de ligações e ângulos, estão descritos na Fig. 3.2. As medidas desses parâmetros estão reunidos na tabela 3.2 junto com resultados de outros trabalhos [37] e valores medidos experimentalmente [38].



**Figura 3.2:** Célula unitária do  $TiO_2$  anatase

Nessa tabela, vemos que nossos resultados otimizados estão em boa concordância com os

experimentais, apresentando erros entre 0.3% para o ângulo  $teta$  e de 3% para a constante de rede  $c$ . Utilizaremos, então, essa base *double-zeta* nos cálculos que descreveremos a seguir. Outros detalhes dos cálculos são: empregamos a aproximação GGA para o funcional de *exchange*-correlação e otimizamos as estruturas usando uma tolerância de 0.1 eV/Å nas forças.

## 3.3 Proposta Estrutural Para os Nanotubos

O entedimento detalhado da composição e estrutura das nanoestruturas é um ponto chave para explicar suas propriedades e dar aplicações a esses materiais. Dessa forma, iremos propor uma estrutura para os nanotubos de dióxido de titânio.

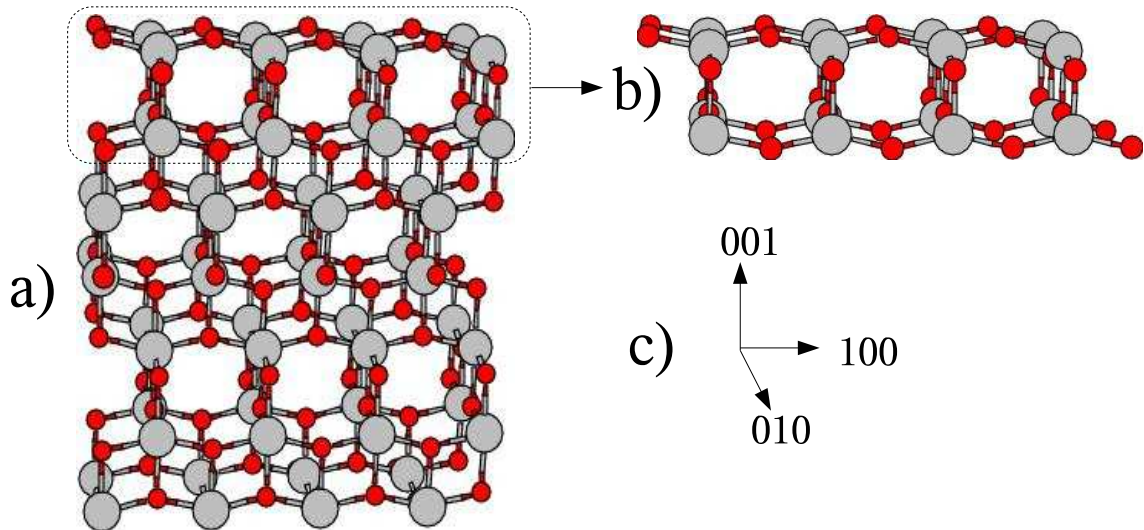
Para isso, seguiremos uma sequência lógica, partindo da investigação de uma determinada camada do bulk de  $TiO_2$ , para em seguida curvÁ-la para formar o nanotubo.

### 3.3.1 Camada (001) do Dióxido de Titânio

O primeiro passo é, portanto, a escolha de uma camada do  $TiO_2$ , a partir da qual formaremos o tubo. Escolhemos uma monocamada na direção (001) da fase anatase do  $TiO_2$ . O dióxido de titânio é encontrado predominantemente nas fases rutilo e anatase. Em ambas, os cristais são formados por cadeias de octaedros  $TiO_6$  distorcidos. Também em ambas, os átomos de titânio são coordenados a 6 átomos vizinhos de oxigênio. Estes, por sua vez, ligam-se a 3 átomos de titânio. A fase rutilo é a fase *bulk* mais estável, e sua célula unitária é tetragonal e formada por duas unidades de  $TiO_2$ . A fase metaestável anatase é menos densa, e em sua célula unitária tetragonal há 4 unidades de  $TiO_2$ , conforme mostra a Fig. 3.3(a). É sabido [39] que nanopartículas de  $TiO_2$  adotam preferencialmente a fase anatase para diâmetros até 10 nm. Cálculos baseados na teoria do funcional da densidade para diversas superfícies [40] de  $TiO_2$  mostram que a energia média de superfícies na fase anatase é menor que na fase rutilo, o que justifica os resultados experimentais. Mostram ainda que superfícies que apresentam átomos de titânio ligados a 5 átomos de oxigênio são mais estáveis que aquelas nas quais essa coordenação é igual a 4. Esses fatos nos levaram a optar por uma camada obtida na superfície (001) do  $TiO_2$  na forma anatase como a estrutura cujo dobramento é capaz de gerar um nanotubo.

Vale ressaltar que o estudo de monocamadas é interessante por si só, pois elas podem ser vistas como uma nova classe de materiais com propriedades peculiares relacionadas a sua largura, que é da ordem de nanômetros. Nos últimos anos, tem surgido um grande interesse no estudo dessas estruturas, que podem ser obtidos experimentalmente através de processos químicos que levam à esfoliação do material [41].

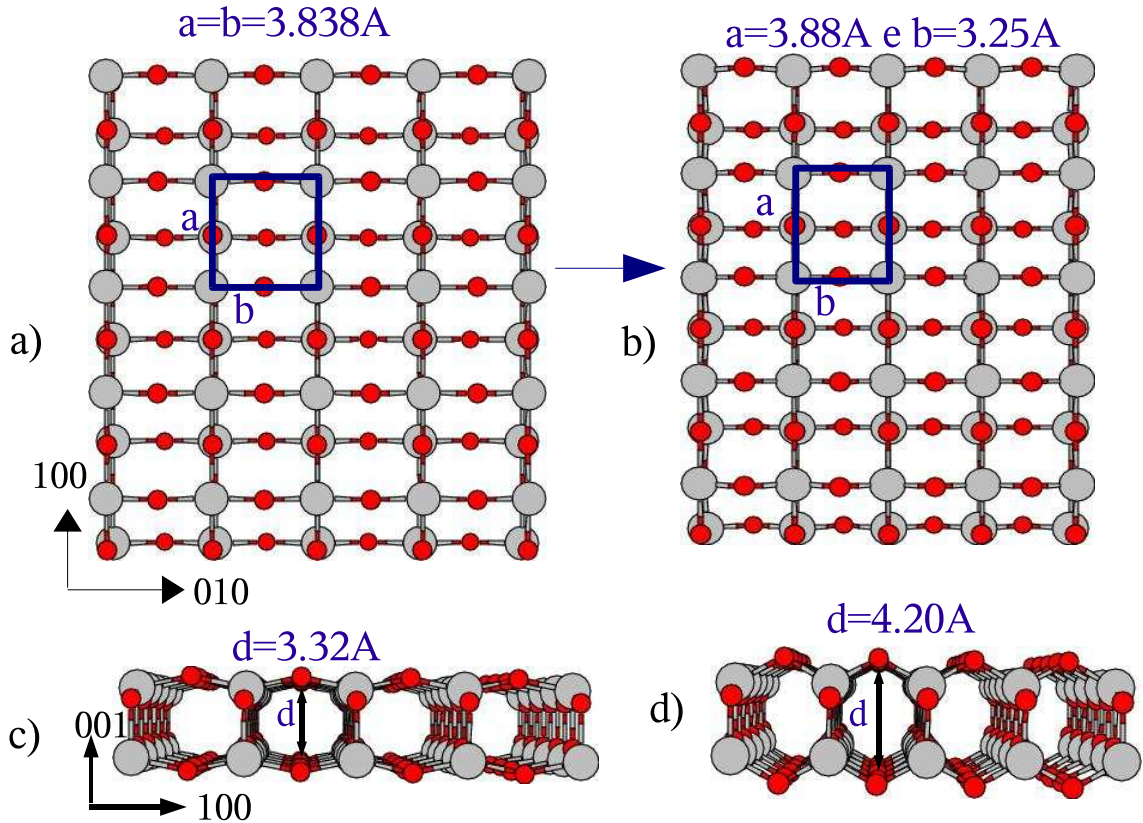




**Figura 3.3:** a) Amostra do bulk de  $TiO_2$  anatase vista do plano (010). b) Camada selecionada para o estudo. c) Direções dos planos.

Na Fig. 3.3(a) temos uma amostra do *bulk* de  $TiO_2$  na forma anatase vista com a direção (001) apontando para cima. A nanocamada escolhida foi obtida retirando uma camada bem estruturada na direção (001) desse *bulk*, conforme mostra a parte (b) da figura.

A nanocamada vista na Fig. 3.3(b), quando retirada do bulk de  $TiO_2$ , apresenta uma célula unitária quadrada com constantes de rede  $a=b=3.838 \text{ \AA}$  e altura  $d=3.32 \text{ \AA}$ , conforme a Fig. 3.4(a) e 3.4(c). Os átomos de oxigênio superiores e inferiores passam a se ligar a apenas 2 átomos de titânio, e estes se coordenam a 5 átomos de oxigênio. A otimização da geometria dessa nanocamada resulta em uma célula unitária retangular, com constantes de rede  $a=3.88 \text{ \AA}$ ,  $b=3.25 \text{ \AA}$  no plano e altura com comprimento de  $d=4.20 \text{ \AA}$ . Isso pode ser visualizado nas Figs. 3.4(b) e 3.4(d). Podemos ver claramente que os ângulos de ligação entre os átomos de oxigênio superiores e inferiores e os átomos de titânio se tornam menores (passam de  $155.7^\circ$  para  $122.5^\circ$ ), encurtando o comprimento da ligação (de  $2.0 \text{ \AA}$  para  $1.85 \text{ \AA}$ )



**Figura 3.4:** a) Camada (001) do  $TiO_2$  anatase não relaxada vista do plano (001). b) Camada (001) do  $TiO_2$  anatase relaxada vista do plano (001). c) Camada 001 do  $TiO_2$  anatase não relaxada vista do plano (010). d) Camada (001) do  $TiO_2$  anatase relaxada vista do plano (010).

### 3.3.2 Formando os nanotubos de $TiO_2$

Nessa seção, estudamos nanotubos obtidos pelo dobramento camada (001) de dióxido de titânio anatase descrita na seção anterior. Devido à limitação de memória de nossos computadores, nossa proposta inicial foi estudar um nanotubo com um diâmetro da ordem de 40 Å de comprimento, que apresenta uma célula unitária de 228 átomos. Assim, fizemos um programa para dobrar uma camada de aproximadamente 125 Å de comprimento e formar o nanotubo. Aplicamos o formalismo de primeiros princípios descrito no capítulo de metodologia ao sistema resultante. O nanotubo otimizado apresentou um diâmetro médio de 40.78 Å (36.90 Å de diâmetro interno e 44.67 Å de diâmetro externo) e altura da camada de 4.37 Å. A estrutura desse nanotubo é mostrado na Fig. 3.5. É nítido na parte (a) da figura que as ligações químicas da superfície externa do tubo estão mais distendidas. O ângulo Ti-O-Ti aumenta para 138° e uma das ligações Ti-O torna-se mais longa (2.05 Å).

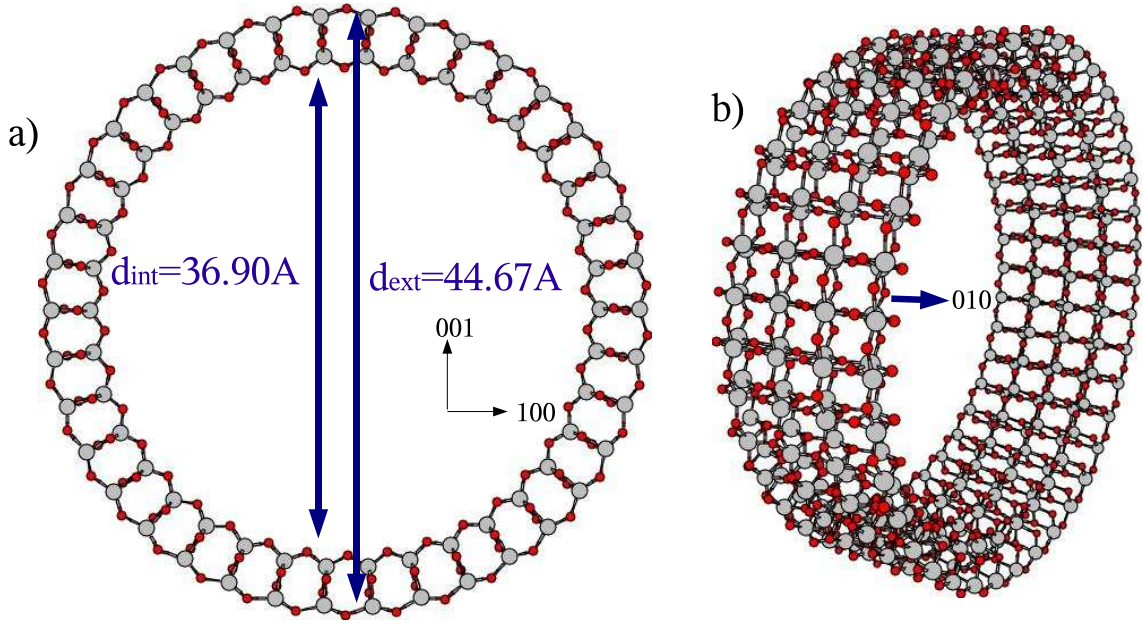


Figura 3.5: Nanotubo de  $TiO_2$

### 3.4 Energética e Formação dos Nanotubos

A energética de formação dos nanotubos pode ser estudada através da decomposição de sua energia total em duas contribuições: uma do *bulk* e o termo de *strain*. Isto é,

$$E_{tubo} = E_{strain} + N E_{camada}, \quad (3.1)$$

na qual:

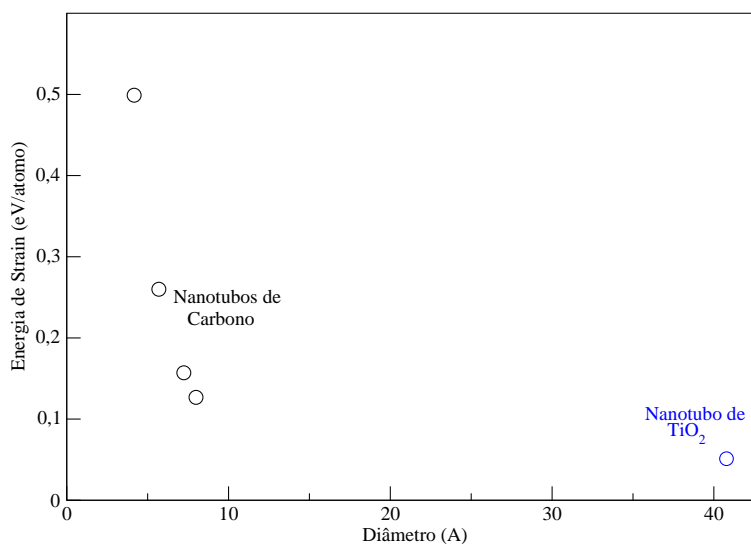
- $E_{tubo}$  é a energia total tubo relaxado;
- $E_{strain}$  é o custo energético envolvido no dobramento da camada;
- $N$  é o número de unidades básicas da camada usadas para formar a tubo;
- $E_{camada}$  é a energia total da unidade básica da camada.

Nessa definição, a  $E_{camada}$  é tomada como referência.

Muitos autores têm usado o valor de  $E_{strain}$  como critério para definir a possibilidade de obtenção de estruturas tubulares. A idéia é comparar o seu valor com o obtido para nanotubos de carbono. Assim, M. Côté *et al* [13] estimaram uma energia de *strain* da ordem de 0.1 eV/átomo para nanotubos de GaSe com diâmetros na faixa de 40-48 Å. Este valor de *strain* é também obtido para nanotubos de carbono de diâmetros entre 7 e 8.5 Å,

que estão entre os menores já observados. A comparação, portanto, sugere que nanotubos de GaSe podem ser obtidos com diâmetros superiores a 40 Å. Da mesma forma, Köhler *et al* [14] mostraram que nanotubos de GaS podem ser estáveis para diâmetros médios superiores a 36 Å.

Aplicamos essa mesma idéia ao caso do  $TiO_2$ , usando a estrutura mostrada na Fig. 3.5. Através da equação acima, obtivemos uma energia de *strain* por átomo de 0.051 eV. Esse valor está representado na Fig. 3.6, que mostra também valores da energia de *strain* para nanotubos de carbono do tipo zig-zag com diâmetros na faixa 4.16-7.99 Å, que calculamos usando os mesmos parâmetros (GGA para funcional de *exchange*-correlação e base DZ) Se usarmos essa comparação como indicativo da formação desses nanotubos, vemos a possibilidade de sintetizar nanotubos de  $TiO_2$  com diâmetros médios da ordem de 40 Å.



**Figura 3.6:** Diagrama da energia de *strain* versus o diâmetro dos nanotubos de carbono (pontos pretos) e de  $TiO_2$  (pontos azuis)

Entretanto, sabemos que os nanotubos podem ser formados a partir da curvatura de fitas obtidas da camada de seu material. Tais fitas apresentam ligações químicas pendentes em suas bordas que custam certa energia. Assim, pode-se avaliar energeticamente a formação do nanotubo por comparação do valor da energia das ligações químicas pendentes da fita,  $E_{lq}$ , com o valor da energia de *strain*,  $E_{strain}$ , descrita anteriormente.

Adotando esse critério de avaliação da formação dos nanotubos de  $TiO_2$ , fizemos cálculos por primeiros princípios de fitas da camada (001) do  $TiO_2$  anatase. Avaliamos fitas com larguras de 20 Å (Fig. 3.7(a)), 30 Å (Fig. 3.7(b)) e 50 Å (Fig. 3.7(c)). O valor de  $E_{lq}$ ,



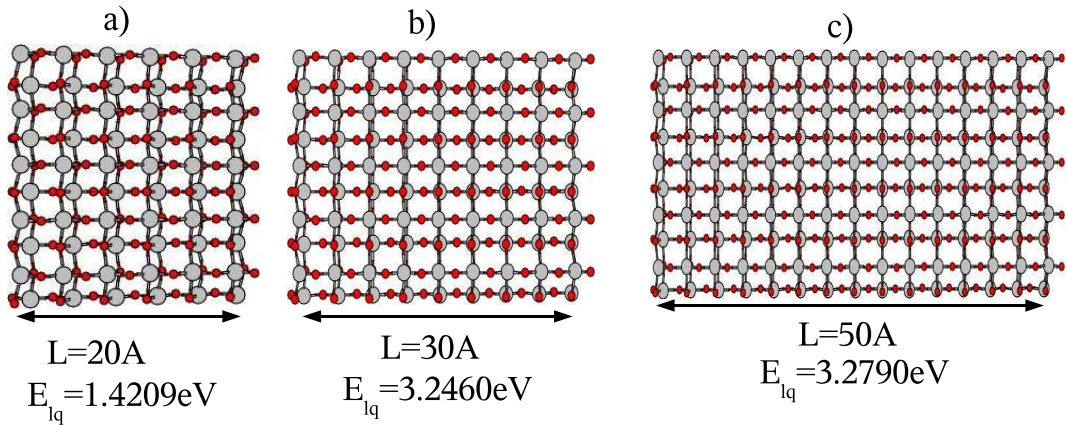
para cada fita, pode ser encontrado usando a seguinte equação:

$$E_{lq} = E_{fita} - NE_{camada}, \quad (3.2)$$

na qual:

- $E_{fita}$  é a energia total da fita;
- $N$  é o número de unidades básicas da camada usadas para formar a fita;
- $E_{camada}$  é a energia de formação da unidade básica da camada.

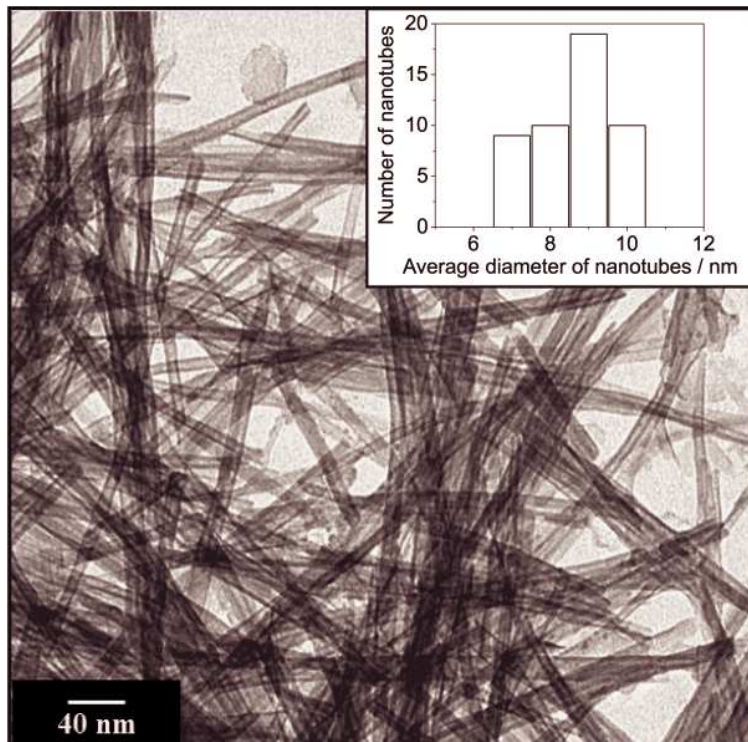
O valor encontrado de  $E_{lq}$  para a fita de 20Å de largura foi de 1.4209 eV, enquanto que as fitas com larguras de 30 Å e 50 Å possuem valores de  $E_{lq}$  muito próximos: 3.2460 eV e 3.2790 eV, respectivamente. Se a fita tiver largura muito pequena, as ligações químicas pendentes irão afetar toda a sua estrutura. Isso ocasiona a diferença observada nos valores de  $E_{lq}$  para a fita de largura de 20 Å em relação às de larguras maiores, onde não ocorre grandes mudanças estruturais. Por esse motivo, iremos adotar o valor mais correto para as energias das ligações química pendentes, como sendo o da maior fita calculada, isto é, a de largura de 50 Å. As fitas otimizadas, com seus respectivos valores de  $E_{lq}$  e larguras, estão mostradas na Fig. 3.7.



**Figura 3.7:** Fitas da camada (001) do  $TiO_2$  com larguras de (a) 20 Å, (b) 30 Å e (c) 50 Å com seus respectivos valores de  $E_{lq}$ .

O nanotubo mostrado na Fig. 3.5, com diâmetro médio de  $D=40.78$  Å, possui uma energia de *strain*,  $E_s=11.6875$  eV, maior que  $E_{lq}=3.2790$  eV. Pelo último critério de avaliação de formação de nanotubos, descrito acima, verifica-se que, energeticamente, esse nanotubo

não é favorável na sua formação. Isto já era esperado, pois imagens *TEM* (Transmission Electron Microscope), obtidos no trabalho [42], revelam nanotubos com diâmetros que variam de aproximadamente 70 Å à 100 Å de comprimento, conforme mostra o histograma de distribuição dos diâmetros, inserido na Fig. 3.8. Essas imagens mostram nanotubos de dióxido de titânio produzidos por um tratamento hidrotérmico de pó de  $TiO_2$ , em solução de  $NaOH$ .



**Figura 3.8:** Imagens TEM de nanotubos de  $TiO_2$ , inserido a distribuição dos diâmetros médios dos nanotubos [42].

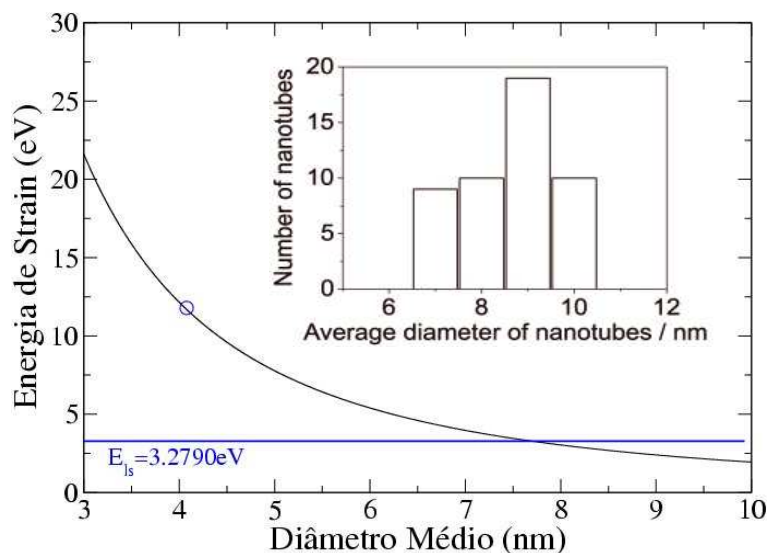
Entretanto, sabe-se que o comportamento do diagrama da energia de *strain* versus o diâmetro dos nanotubos de carbono [43], de sulfeto de galio  $GaS$  [14], de nitreto de boro  $BN$  [44], possuem um comportamento do tipo

$$E_{strain} = \frac{\alpha}{D^2}, \quad (3.3)$$

onde  $\alpha$  é um parâmetro para cada tipo de nanotubo, e  $D$  é o diâmetro do nanotubo.

Supondo que os nanotubos de  $TiO_2$  assumam esse mesmo comportamento, o valor do parâmetro  $\alpha$  para o nanotubo de  $TiO_2$  que estudamos é de  $19436.4106 \text{ eV} \cdot \text{Å}^2$ . Os nanotubos passarão a ser energeticamente mais favoráveis que as fitas quando a energia de

*strain* ficar menor que a energia  $E_{lq}$  das superfícies laterais das fitas. Assim, usando a Eq. 3.3, estimamos que o cruzamento da curva de *strain* com o valor de  $E_{lq}$  das fitas vai se dar para  $D = 77 \text{ \AA}$ . Esse resultado está mostrado na Fig. 3.9.



**Figura 3.9:** Gráfico teórico da energia de strain versus o diâmetro médio dos nanotubos de  $TiO_2$  supondo que  $E_{strain} = \alpha/D^2$ . A curva horizontal representa a energia das ligações químicas pendentes nas superfícies laterais da fita. O encontro dessas duas curvas fornece o diâmetro mínimo do nanotubo energeticamente possível de ser sintetizado. Na figura inserimos uma distribuição dos diâmetros obtidos experimentalmente [42]

## Capítulo 4

---

# Nanotubos de Dióxido de Titânio: Aspectos Eletrônicos

### 4.1 Introdução e objetivos

Um dos grandes objetivos da ciência atualmente é encontrar uma maneira eficiente de manipular a energia solar. Tendo um alto valor para função trabalho, estabilidade química e baixo custo, os materiais de dióxidos de titânio estão entre os mais investigados nesse contexto, especialmente para aplicações ligadas à foto-eletrólise. E, entre eles, os nanotubos, têm atraído considerável atenção. No entanto, a atividade catalítica de compostos de  $TiO_2$  em geral é prejudicada pelo fato de a energia de *gap* desses materiais ficar em torno de 3.2 eV, correspondendo a uma absorção no ultravioleta. Isso limita a eficiência de dispositivos foto-sensíveis baseados em  $TiO_2$ , pois a radiação ultravioleta corresponde a apenas 8% da energia solar. Seria conveniente trazer a absorção ótica para a região do visível, que representa 45% da energia solar. Alguns pesquisadores vêm tentando isso através da introdução de defeitos na estrutura, o que poderia levar ao estreitamento do *gap* de energia. Essa estratégia tem sido tentada principalmente através de dopagens substitucionais, nas quais um átomo de oxigênio é trocado por um de nitrogênio. Tanto para o anatase *bulk* [45], como para filmes finos [46] e nanotubos [47], os resultados indicam um aumento da atividade catalítica e da absorção ótica entre 500 e 450 nm. Da mesma forma, dopagens com átomos de carbono [48] e boro [49] também têm sido tentadas.

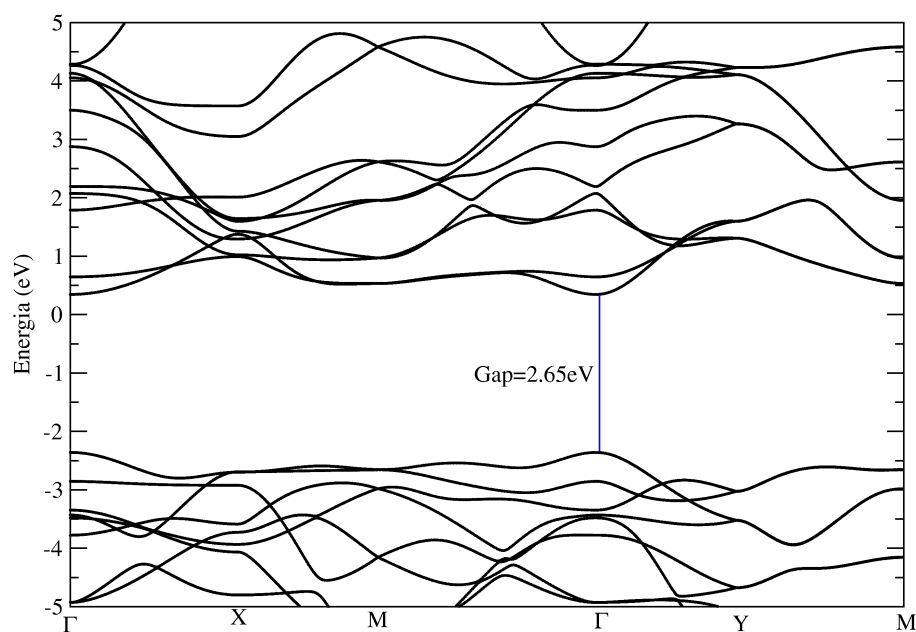
Nesse capítulo, nosso objetivo é investigar as propriedades eletrônicas das nanocamadas e nanotubos de dióxido de titânio apresentados no capítulo anterior. O estudo da camada será discutida a partir de dopagens de átomos de nitrogênio e carbono. Para os nanotubos, investigamos a possibilidade de modulação da energia do *gap* através da aplicação de um campo elétrico transversal. Os resultados apontam para a existência de um efeito Stark gigante, à semelhança do que ocorre em nanotubos de BN, como será mostrado adiante.



## 4.2 Camadas e Dopagens

Nessa seção, apresentamos resultados para a estrutura eletrônica das nanocamadas de  $TiO_2$  descritas anteriormente. Como visto na Fig. 3.4(b), a célula unitária da nossa camada é retangular, formada pelos vetores  $\vec{a}_1 = \vec{a}$  e  $\vec{a}_2 = \vec{b}$ , onde  $\vec{a}$  é o vetor na direção 100 de módulo 3.88 Å, e  $\vec{b}$  é o vetor na direção (010) de módulo 3.25 Å.

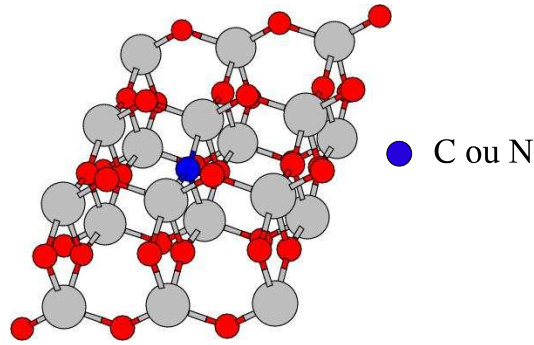
A estrutura de faixas da nonocamada de  $TiO_2$  anatase, dentro da aproximação *GGA*, é mostrada na Fig. 4.1. A energia zero representa a energia do nível de Fermi. Encontramos um *gap* de energia direto no ponto  $\Gamma$ , cujo valor é 2.65 eV. Lembramos, contudo, que o formalismo DFT/GGA subestima *gaps* de energia. Portanto não podemos dizer que a camada tem um *gap* na região do visível. Os estados do topo da faixa de valência são oriundos dos orbitais  $2p$  dos átomos de oxigênio, enquanto os orbitais  $3d$  dos átomos de titânio caracterizam os estados no fundo da faixa de condução.



**Figura 4.1:** Cálculo da estrutura de faixas para o plano (001) do  $TiO_2$  anatase. A energia zero representa a energia de Fermi.

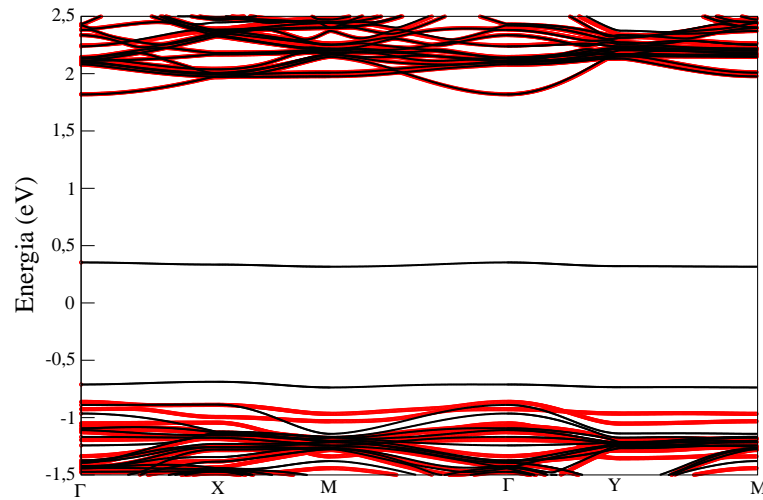
Na tentativa de modulação do *gap* de energia, formamos uma super-célula contendo 54 átomos da nanocamada, e introduzimos defeitos substitucionais, trocando um átomo de oxigênio por um de carbono ou nitrogênio, como mostra a Fig. 4.2.

Em seguida, fizemos o cálculo de estrutura de faixas para as duas configurações mostradas



**Figura 4.2:** Supercélula dopada com carbono ou nitrogênio

na Fig. 4.4.



**Figura 4.3:** Estrutura de faixas da camada (001) do  $TiO_2$  anatase dopada com átomo de Nitrogênio. Linhas pretas e vermelhas representam estados com spins para cima e para baixo, respectivamente.

Notamos que a dopagem substitucional de nitrogênio é responsável pela introdução de estados localizados na região do *gap* original da nanocamada. Uma dessas faixas adicionais de energia, dispersão quase nula, representa estados ocupados de spin majoritário e situa-se logo acima das faixas de valência originais da camada (devidas aos átomos de oxigênio). Dopagens substitucionais de carbono também levam ao aparecimento de estados na região do *gap*, como pode ser visto na Fig. 4.4. Em particular, transições óticas entre a faixa de energia localizada a aproximadamente -0.6 eV e as faixas de condução podem ocorrer na região do visível.

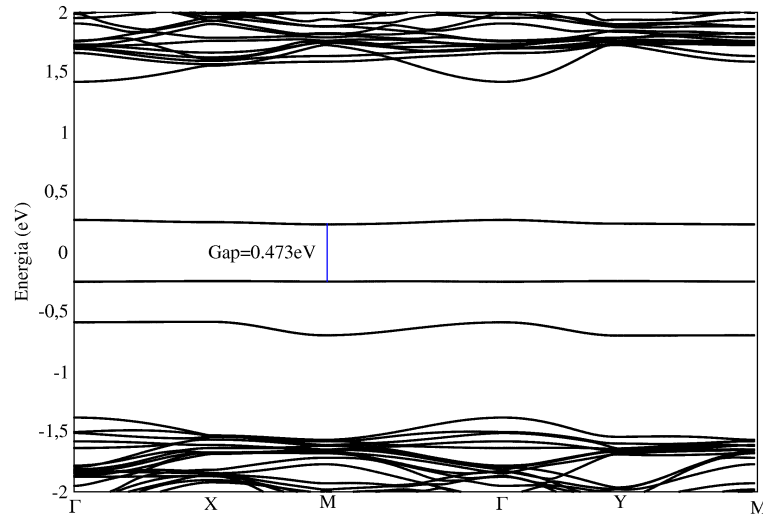


Figura 4.4: Estrutura de faixas da camada (001) do  $TiO_2$  anatase dopada com átomo de carbono

### 4.3 Modulação das Propriedades Eletrônicas dos Nanotubos

Passamos agora aos nanotubos de  $TiO_2$ . Começamos nossa discussão estudando a estrutura de faixas do nanotubo, mostrada na Fig. 4.5. Notamos que o *gap* é agora indireto e vale 2.62 eV. O menor *gap* direto vale 2.90 eV. Ambos são indicados na Fig. 4.5. A existência de um *gap* indireto relaciona-se com efeitos de curvatura. Os últimos estados ocupados, aqueles que definem o topo da faixa de valência, são predominantemente localizados nos átomos de oxigênio mais próximos da superfície externa do tubo.

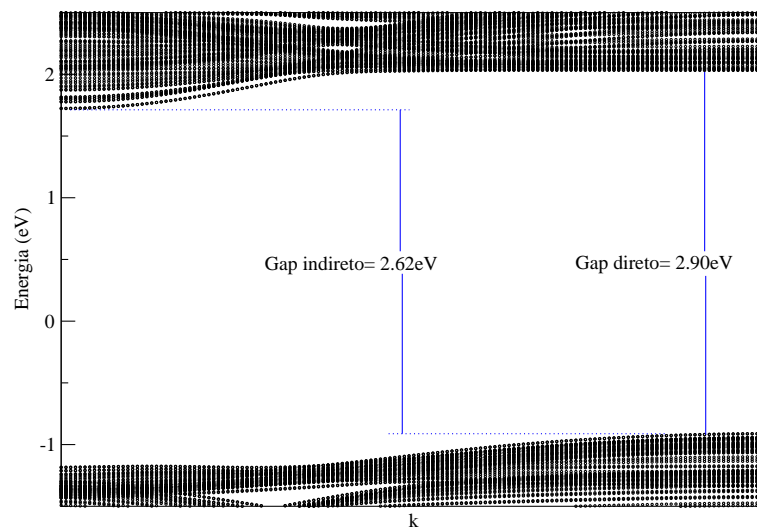
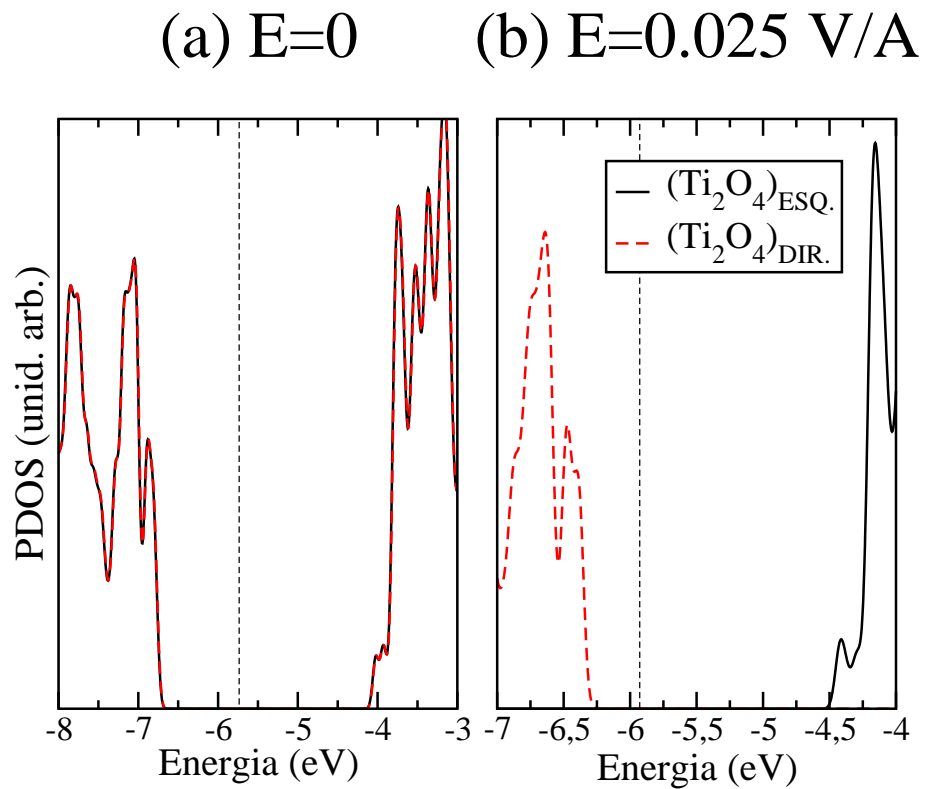


Figura 4.5: Estrutura de faixas do nanotubo de  $TiO_2$

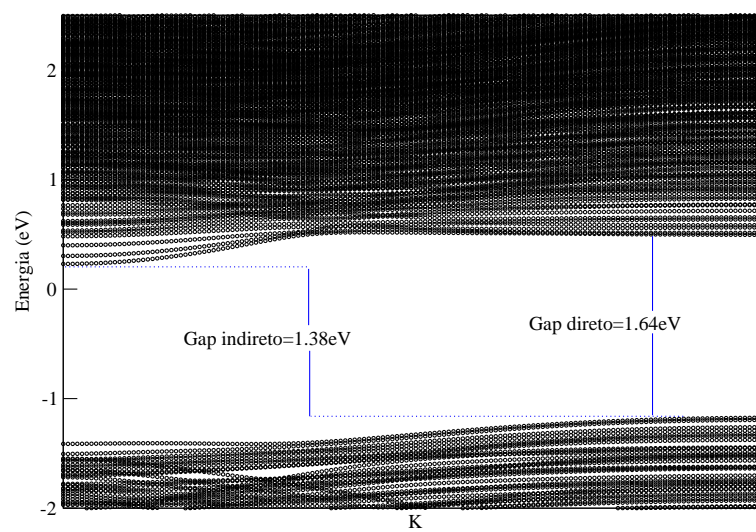
Uma maneira de modular a estrutura eletrônica de nanotubos é através da aplicação de um campo elétrico perpendicular ao eixo do tubo. O efeito é significativo para nanotubos formados por materiais de *gap* largo, nos quais efeitos de blindagem não são eficientes. Nanotubos de nitreto de boro, com um *gap* de 4.5 eV dentro da aproximação GGA, são um bom exemplo. Previsões teóricas [8] feitas para esses tubos, e mais tarde confirmadas experimentalmente [9], indicam uma transição isolante-metal para campos da ordem de 0.1 eV/Å aplicados a nanotubos de 50 Å de diâmetro. A física por trás do efeito pode ser entendida da seguinte maneira. Sob a ação do campo os estados de energia são perturbados, como no efeito Stark convencional em níveis atômicos (veja apêndice). No nanotubo, o efeito Stark redistribui espacialmente os estados das faixas de valência e condução. A densidade de carga do topo da faixa de valência é movida na direção do campo e a densidade do fundo da faixa de condução na direção oposta ao campo. O resultado é um confinamento desses estados em lados opostos do nanotubo. Os estados do fundo da faixa de condução diminuem sua energia, pois estão agora em uma região de potencial alto, enquanto que os estados do topo da faixa de valência aumentam sua energia, pois se localizam em uma região de potencial baixo. O resultado combinado leva a um fechamento do *gap* de energia. Vamos verificar esse efeito nos nanotubos de  $TiO_2$ . A Fig. 4.6 mostra, para o nanotubo com diâmetro médio de 40.78 Å, as projeções dos últimos estados ocupados e primeiros desocupados em células  $Ti_2O_4$  diametralmente opostas na direção do campo. Para campo nulo (Fig. 4.6(a)) a célula da extremidade esquerda é equivalente à da extremidade direita, como deveria ser: os átomos de oxigênio e titânio de ambas contribuem para os estados ocupados e desocupados, respectivamente. Para o caso do campo de 0.025 V/Å (Fig. 4.6(b)), dirigido para a direita, verifica-se a fenomenologia descrita acima: os estados desocupados estão fortemente concentrados no lado esquerdo, enquanto os ocupados localizam-se na extremidade direita.

O fechamento do *gap* de energia pode ser visto na estrutura de faixas (com a origem na energia de Fermi) representada na Fig. 4.7, a qual foi feita para um campo aplicado de 0.07 V/Å. Temos, agora, um *gap* de 1.6 eV no ponto  $\Gamma$  e um *gap* de energia indireto de 1.38 eV. 4.7. A variação dos valores dos *gaps* de energia (indiretos) com respeito ao campo  $\vec{E}$  aplicado, é mostrada na Fig. 4.8. Nessa figura, observamos que o *gap* de energia diminui conforme a intensidade do campo aumenta.

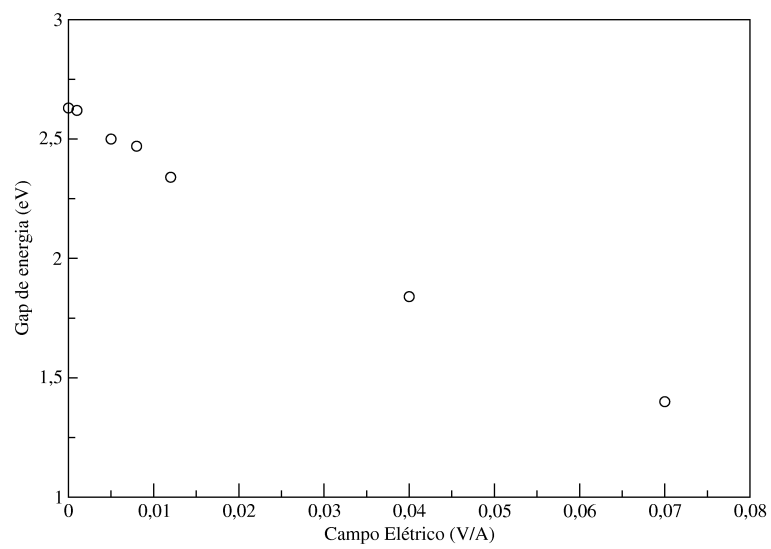
Podemos até manter o controle do *gap* de energia desse nanotubo observando o diagrama mostrado na Fig. 4.8. Observamos que o *gap* de energia varia quadráticamente para campos pequenos e torna-se linear para campos maiores. No regime linear, por extrapolação, pode-se prever uma transição semicondutor-metal para campo de intensidade no valor de 0.16 V/Å. Na verdade, o efeito do campo, deve ser bem maior que os observados para esse nanotubo, uma vez que a distribuição de diâmetros experimental é da ordem de 70 à 100 Å para os nanotubos de  $TiO_2$ .



**Figura 4.6:** Projeção dos estados eletrônicos próximos à energia de Fermi em células  $\text{Ti}_2\text{O}_4$  diametralmente opostas para (a) campo nulo e (b) campo de  $0.025 \text{ eV/\AA}$ .



**Figura 4.7:** Estrutura de faixas do nanotubo com aplicação de campo elétrico de  $0.07 \text{ V/\AA}$ .



**Figura 4.8:** Gap de energia indireto versus o campo elétrico para o nanotubo de 40.78 Å de diâmetro.

# Capítulo 5

---

## Conclusões e Perspectivas

Apresentamos o estudo de propriedades estruturais e eletrônicas da camada 001 do dióxido de titânio e o nanotubo formado por este por meio de cálculos de primeiros princípios. A seguir resumiremos os principais resultados e conclusões encontrados neste trabalho.

- Determinamos propriedades estruturais da camada (001) do dióxido de titânio, e mostramos que ela apresenta um *gap* de energia de 2.65 eV na aproximação DFT. Dopagens substitucionais com carbono e nitrogênio alteram suas propriedades eletrônicas, introduzindo estados na região do *gap* de energia. .
- Propusemos um modelo para nanotubos de  $TiO_2$  baseado no dobramento de uma monocamada da fase anatase do material *bulk*, orientada na direção (001).
- O cálculo da estabilidade dos nanotubos foi feito por comparação da energia de *strain* com a energia de superfícies de nano-fitas formadas pela camada. Esse resultado mostra que nanotubos passam a ser energeticamente mais favoráveis que as fitas para diâmetros da ordem de 70 Å, o que concorda com histogramas experimentais de distribuição de diâmetros.
- No estudo teórico das propriedades eletrônicas do nanotubo, observamos que este também é um semiconductor com *gap* indireto de 2.62 eV. Um efeito bastante interessante foi observado quando o nanotubo foi submetido a um campo elétrico uniforme. Observamos a manifestação do efeito Stark gigante responsável pelo fechamento do *gap* de energia do tubo. Em particular, para campos pequenos (menores que 0.015 V/Å para o nanotubo de diâmetro médio de 40.78 Å), é possível que o campo faça o *gap* de energia ficar na região do visível, sem tornar nulos elementos de matriz de transição ótica entre os estados que o definem.
- Há ainda várias questões em aberto que pretendemos abordar em trabalhos futuros. Mencionamos o estudo do efeito de campo elétrico combinado com dopagens magnéticas e a interação da superfície do nanotubo com outras moléculas. Ainda, pretendemos estudar o efeito de dopagens e de campo nas nanofitas.

# Referências

---

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley *Nature*, **318**, 162 (1985).
- [2] S. Iijima, *Nature*, **56**, 354 (1991).
- [3] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama *Phys. Rev. Lett.* **68** 1579 (1992).
- [4] L. Chico, V. H. Crespi, L. X. Benedict, S. G. Louie, M. L. Cohen. *Phys. Rev. Lett.* **76** 971 (1996).
- [5] Z. Yao, Ch. Postma, L. Balents, C. Dekker. *Nature*. **402** 273 (1999)
- [6] N. G. Chopra, R. J. Luyken, V. H. Krespi, M. L. Kohen, S. G. Louie, A. Zettl *Science* **269**, 966 (1995).
- [7] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, M. L. Kohen *Phys. Rev. B* **51**, 6868 (1994).
- [8] K. H. Khoo, M. S. C. Mazzoni, S. G. Louie *Phys. Rev. B*, **69**, 201401R (2004)
- [9] M. Ishigame, J. D. Sau, S. Aloni, M. L. Cohen, A. Zettl *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 56804 (2005)
- [10] R. Tenne, C. N. R. Rao *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **362**, 2099 (2004).
- [11] M. Remskar, *Adv. Mater.*, **16**, 1497 (2004).
- [12] R. Tenne, M. Homyonfer, Y. Feldman, *Chem. Mater*, **10**, 3225 (1998).
- [13] M. Côté, M. L. Cohen, D. J. Chadi *Phys. Rev. B*, **58**) R4277 (1998).
- [14] Th. Köhler, Th. Frauenheim, Z. Hajnal, G. Seifert *Phys. Rev. B*, **69**, 193403 (2004).
- [15] 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).
- [16] U. Diebold. *Surface Science Reports*, **48**, 53 (2003).



- [17] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niinohara, *Langmuir*, **14**, 3160 (1998).
- [18] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Macmillan Publishing CO, 1982.
- [19] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [20] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [21] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [22] D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [23] 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).
- [24] N. Troullier e J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [25] G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **43**, 4199 (1982).
- [26] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt Brace College Publishers, 1976.
- [27] J. Junquera, O. Paz, D. Sánchez-Portal e E. Artacho, *Phys. Rev. B* **64**, 235111 (2001).
- [28] O. F. Sankey e D. J. Niklewski, *Phys. Rev. B* **40**, 3979 (1989).
- [29] W. Wang, O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes *J. Mater. Res.* **19**, 417 (2004)
- [30] Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *J. Mater: Res.*, **19**, 982 (2004).
- [31] X. Sun, Y. Li, *Chem. Eur: J.*, **9**, 2229 (2003).
- [32] J. Yang, Z. Jin, X. Wang, W. Li, J. Zhang, S. Zhang, X. Guo, Z. Zhang, *Dalton Trans*, **20**, 3898 (2003).
- [33] C. C. Tsai, H. Teng *Chem. Mater.*, **18**, 367 (2006).
- [34] S. Zhang, L. M. Peng, Q. Chen, G. H. Du, G. Dawson, W. Z. Zhou *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 256103-1 (2003).
- [35] K. S. Jeong, Ch. Chang, E. Sedlmayr, D. Sulzle *J. Phys B.*, **33**, 3417 (2000).
- [36] N. S. McIntyre, K. R. Thompson, W. Weltner *J. Chem. Phys*, **75**, 3243 (1971).
- [37] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A. J. Freeman *Phys. Rev. B*, **61**, 7459 (2000).

- [38] J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, J. W. Richardson, J. V. Smith *J. Am. Chem. Soc.*, **109** 3639 (1987).
- [39] H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Matter Chem*, **8**, 2073 (1998).
- [40] M. Lazzeri, A. Vittadini, A. Selloni *Phys. Rev. B*, **63**, 155409 (2001).
- [41] T. Orzali, M. Casarin, G. Grazzoni, M. Sambì, A. Vittadini *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 156101 (2006).
- [42] F. P. Odair, G. S. F. Antônio, M. F. Josué, L. A. Oswaldo *J. Braz. Chem. Soc.*, **17**, N02 393 (2006).
- [43] D. H. Robertson, D. W. Brenner, J. W. Mintmire *Phys. Rev. B*, **45**, 12592 (1992).
- [44] E. Hernández, C. Goze, P. Berbier, A. Rubio *Phys. Rev. B*, **80**, 4502 (1998).
- [45] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohqaki, Y. Taga *Science.*, **293(5528)** (5528) 269-271 (2001).
- [46] K. Shankar, K. C. Tep, G. K. Mor, C. A. Grimes. *J. Phys. D:Appl Phys.*, **39**, 2361 (2006).
- [47] A. Ghicov, J. M. Makac, H. Tsuchiya, J. Kunze, V. Haeublein, L. Frey, P. Schmuki, *Nano Letters.*, **6**, N 5 1080 (2006).
- [48] S. U. M. Khan, M. Al-Shahry, W. B. Jr. Ingler *Science.*, **297(5590)** 2243-2245 (2002).
- [49] S. C. Moon, H. Mametsuka, S. Tabata, E. Suzuki *Catalysis Today*, **58(2-3)** 125-132 (2000).

# Apêndice A

---

## Efeito Stark

Nesse apêndice iremos expor um resumo do trabalho do trabalho de J. R. Sousa e D. Coimbra [*Revista Brasileira de Física*, **26**, N2 129 (2004)] sobre efeito Stark, conforme descreveremos abaixo.

Quando um átomo de um elétron (átomo de hidrogênio, por exemplo), é submetido a um campo elétrico uniforme, ocorre a separação das linhas espectrais, em várias outras, as quais apresentam aproximadamente a mesma frequência, fenômeno denominado efeito Stark. O hamiltoniano eletrônico para este sistema é dado por:

$$H = H_0 + \lambda W, \quad (\text{A.1})$$

onde  $H_0$  é o hamiltoniano de um elétron não perturbado dado por:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r}, \quad (\text{A.2})$$

e o termo  $\lambda W$  é o termo perturbativo dado por:

$$\lambda W = -e|\vec{E}|z. \quad (\text{A.3})$$

A constante  $e$  representa a carga do elétron e  $\vec{E}$  é o campo elétrico externo escolhido na direção  $z$ . Uma vez que a perturbação  $W \rightarrow \infty$  se  $z \rightarrow \infty$ , partículas ligadas para  $H_0$  podem agora escapar, e todo estado ligado pode, formalmente, adquirir um tempo de vida finito. Devido aos três graus de liberdade independentes, o hamiltoniano não perturbado, dado pela eq. A.2, satisfaz a

$$H_0\Phi_{nlm}(\vec{r}) = E_n^{(0)}\Phi_{nlm}(\vec{r}), \quad (\text{A.4})$$

com  $E_n^{(0)} = \frac{E_{1s}}{n^2} = \frac{-13,6}{n^2}eV$  e

$$\begin{aligned} \Phi_{nlm}(\vec{r}) &= \langle \vec{r} | nlm \rangle = R_{nl}(\vec{r})Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ &= C_{nml} \frac{a_0}{r} e^{-\frac{r}{a_0}} L_{nl} \left( \frac{r}{a_0} \right) Y_{lm}(\theta, \varphi), \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

na qual  $a_0$  representa o raio de Bohr,  $C_{nlm}$  é a constante de normalização,  $L_{nl}\left(\frac{r}{a_0}\right)$  e  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  são funções especiais denominadas polinômios de Laguerre e harmônicos esféricos, respectivamente. O conjunto  $nlm$  são números quânticos que podem assumir os valores  $n = 1, 2, 3, \dots$ ,  $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$  e  $m = -l, -(l - 1), \dots, l - 1, l$ . A quantidade  $e|\vec{E}|$  corresponde à constante de acoplamento  $\lambda$  e a correção de energia do estado fundamental, que é dada por:

$$E_{100}^{(1)} = \langle \Phi_n^{(0)} | W | \Phi_n^{(0)} \rangle = e|E| \langle 100 | z | 100 \rangle, \quad (\text{A.6})$$

cujo resultado é nulo, pois  $|100\rangle$  da paridade do operador  $W$  e  $z$  é uma autofunção ímpar. Desta forma, no estado fundamental não existe perturbação na energia que seja linear em  $|\vec{E}|$ , implicando no fato de o átomo não possuir momento de dipolo elétrico permanente no estado fundamental. O primeiro estado excitado, ( $n = 2$ ), apresenta degenerescência quádrupla,  $|200\rangle$ ,  $|210\rangle$ ,  $|211\rangle$  e  $|21-1\rangle$  de modo que o efeito Stark linear, para este nível, envolve a resolução da equação secular da forma:

$$\begin{vmatrix} -E^{(2)} & \langle 200 | W | 210 \rangle & 0 & 0 \\ \langle 210 | W | 200 \rangle & -E^{(2)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E^{(2)} \end{vmatrix} = 0, \quad (\text{A.7})$$

na qual

$$\begin{aligned} \langle 210 | W | 200 \rangle &= (\langle 200 | W | 210 \rangle)^\dagger \\ &= \frac{e|\vec{E}|}{16a_0^4} \int_0^\infty \int_{-1}^1 r^4 d(\cos(\theta)) dr \\ &= -3e|\vec{E}|a_0. \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

A solução da Eq. A.7 será  $E^{(2)} = 0$  (com dupla degenerescência),  $E^{(2)} = 3e|\vec{E}|a_0$  e  $E^{(2)} = -3e|\vec{E}|a_0$ . Isto significa que, em seu primeiro estado excitado, o átomo de hidrogênio comporta-se com se tivesse um momento de dipolo permanente de magnitude  $3e|\vec{E}|a_0$ , podendo estar orientado em três direções: paralelo, antiparalelo ou perpendicular ao campo externo.

O termo perturbativo de segunda ordem é dado por:

$$\begin{aligned} E_{100}^{(2)} &= \langle 100 | W | \Phi_n^{(1)} \rangle \\ &= e^2 |E|^2 \sum_{n'l'm' \neq (1,0,0)} \frac{|\langle 100 | z | n'l'm' \rangle|^2}{E_{1s}^{(0)} - E_{n'}^{(0)}} \\ &= e^2 |E|^2 \sum_{n'l'm'} \frac{|\langle 100 | z | n'l'm' \rangle|^2}{E_{1s}^{(0)} \left(1 - \frac{1}{n'^2}\right)}. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Uma das maneiras de implementar o somatório da Eq. A.9, foi desenvolvida por A. Dalgarno e T. Lewis. O resultado para a correção de segunda ordem é:

$$E_{100}^{(2)} = -\frac{e^2}{2a_0} - \frac{9}{4}a_0^3|\vec{E}|^2. \quad (\text{A.10})$$

Portanto, o efeito Stark consiste no desdobramento de linhas espectrais de um espectro em virtude da aplicação de um campo elétrico externo à amostra analisada.