

Estudo por primeiros princípios
de nanofios e aglomerados me-
tálicos encapsulados por nanotu-
bos de carbono.

Eduardo Moraes Diniz
Orientador: Prof. Dr. Mário S. C. Mazzoni

Estudo por primeiros princípios de nanofios e aglomerados metálicos encapsulados por nanotubos de carbono.

Eduardo Moraes Diniz

Orientador: Prof. Dr. Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni

Tese de Doutorado apresentada à
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
como requisito parcial para a obtenção do título de
DOUTOR EM FÍSICA.

28 de junho de 2010

*Dedico esta tese a três mulheres:
minha avó, minha mãe e minha esposa.*

Certa vez me falaram que eu sempre ajudo a quem me pede. Eu tenho essa qualidade porque já recebi muita ajuda, e o que faço hoje é apenas retribuir com os mesmos gestos.

Para as pessoas a quem não posso ajudar, seja por estarem longe ou por não ter conhecimento suficiente para resolver seus problemas, meu gesto de gratidão se traduz em palavras: Muito obrigado.

Especificamente para esta tese, gostaria de dirigir meus sinceros agradecimentos a:

Deus, por me conceder saúde e força para seguir em frente. Que Sua presença possa ser sentida por todos.

Meu orientador, Mário Mazzoni, por todo o aprendizado que tive, suas horas de dedicação, sua determinação, perseverança, extrema paciência e, principalmente, por não desistir de mim. Que sua recompensa venha no tempo que você mais precisar.

Meus pais, em especial minha mãe, Maria da Graça, que me apoiou de todas as formas possíveis. Que um dia eu possa retribuí-la à altura de sua grandiosidade.

Minha esposa Selma, por me ensinar que crescemos não quando nossos planos dão certo, mas quando consertamos os que deram errado. Que nosso amor se fortaleça todos os dias.

O restante de minha família, em especial minha avó, Terezinha, que sem seu apoio eu não estaria onde estou hoje. Que todo o suor derramado por ela sirva de exemplo para todos.

Os professores Chacham, Ricardo e Simone, especialmente ao Chacham e Ricardo por seu tempo e dedicação nas discussões sobre o artigo. Que este trabalho seja o primeiro de muitos outros.

Todos os professores do departamento com quem tive o prazer de ter aulas. Que os conhecimentos adquiridos por mim sejam levados às próximas gerações.

O pessoal da secretaria, em especial Marluce e Iêda, e ao pessoal da biblioteca de pós-graduação, em especial Clarice e Shirley, pela presteza e atenção dedicadas a mim. Que seu exemplo de competência seja seguido por todos.

Todo o pessoal do laboratório de estrutura eletrônica pela amizade e companheirismo durante essa jornada: Alexandre, Ananias, André, Angélica, Frederico, Ingrid, Juliana, Joice, Jonathan, Kagimura, Lídia, Moisés, Daniel, Matheus, Maurisan, Marcos, Regiane, Ronaldo, Sabrina e Viviane. Que seus nomes, rostos e sorrisos estejam sempre em minha memória.

Dos citados acima, gostaria de agradecer em especial a duas pessoas que me ajudaram muito: Matheus e Moisés. Ao Matheus por me ajudar em vários pontos de meu trabalho, principalmente nas discussões que tivemos e por me mostrar que *scripts* podem economizar

muito tempo. Ao Moisés, um agradecimento especial por me ensinar vários comandos do Linux, fazendo com que eu gostasse desse sistema. Saiba que o conhecimento que você me passou foi ampliado e estou passando adiante. Ainda para esses dois, gostaria de agradecer por sua amizade acolhedora e sincera, já que a riqueza de um homem se mede pela qualidade das amizades. Que nossas amizades sejam sempre maiores que as distâncias que nos separam ou o tempo que não nos vemos.

Ao CNPq pela confiança em me ceder a bolsa. Que eu possa contribuir para o crescimento científico do meu país.

“O que fazemos em vida ecoa na eternidade.”

Frase dita pelo Gen. Maximus no filme *Gladiator* (*Gladiador*)
ao comandar suas tropas para a batalha na Germânia em 180 A.C.

Resumo

Neste trabalho estudamos os efeitos de confinamento de nanoestruturas metálicas em nanotubos de carbono. A investigação das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas foram feitas através de cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade. As nanoestruturas encapsuladas puderam ser divididas em duas categorias: fios metálicos (formados por níquel ou ferro) e aglomerados (formados por prata ou cobre). No estudo do encapsulamento de fios também foram investigadas as propriedades do sistema sob uma deformação que consistia no achatamento da seção transversal do nanotubo. Nossos cálculos revelaram a existência de estruturas metaestáveis nas quais o nanotubo encontra-se achatado. As interações entre os átomos metálicos e os átomos de carbono foram utilizadas para a justificativa dessa observação. Além disso, foi encontrada uma transição para estados de momento magnético nulo com o achatamento. Para os aglomerados, foi constatado o desenvolvimento de magnetismo nos átomos de cobre e prata sob o efeito do confinamento. A explicação para o fenômeno foi dada em termos de transferências de carga e descrições de estados eletrônicos.

Abstract

In this work we studied the effects of confinement of metallic nanostructures in carbon nanotubes. The investigation of the structural, electronic and magnetic properties were performed by means of first-principles calculations based on the Density Functional Theory. The encapsulated nanostructures could be divided in two categories: metallic wires (made of nickel or iron) and clusters (made of silver or copper). In the study of the wire encapsulation, the properties of the system under a deformation consisting in the flattening of the nanotube's cross section were also investigated. Our calculations showed the existence of metastable structures in which the nanotube was found flattened. The interactions between metallic and carbon atoms were used to justify this observation. Besides, it was found a transition to states with a null magnetic moment upon flattening. As for the clusters, it was observed the development of magnetism in the copper and silver atoms under the effects of confinement. The explanation of this phenomenon was given in terms of charge transfers and the description of electronic states.

Sumário

1	Introdução	1
2	Metodologia	5
2.1	O sistema de unidades atômico	5
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	7
2.3	A densidade eletrônica	12
2.4	A Teoria do Funcional da Densidade	14
2.4.1	Os teoremas da DFT	15
2.4.2	As equações básicas da DFT	18
2.4.3	Sobre o funcional de troca-correlação	25
2.5	O teorema de Hellmann-Feynman	28
2.5.1	O teorema de Hellmann-Feynman na DFT	29
2.6	Amostragem de pontos no espaço recíproco	31
2.7	Pseudopotenciais	34
2.7.1	Pseudopotenciais de norma conservada	38
2.7.2	Pseudopotenciais não locais	40
2.8	O SIESTA	41
2.8.1	As bases de orbitais atômicos	42
2.8.2	O hamiltoniano eletrônico do SIESTA	46
3	Nanofios encapsulados por nanotubos de carbono	48
3.1	O encapsulamento de nanofios de níquel	48
3.1.1	Introdução	48
3.1.2	Metodologia aplicada	50
3.1.3	Primeiro modelo: a cadeia monoatômica	52
3.1.4	Os efeitos do achatamento	57
3.2	Um modelo mais realista para o encapsulamento	66
3.2.1	Introdução	66
3.2.2	Metodologia aplicada	67
3.2.3	Resultados para o sistema perfeito e achatado	67
3.3	O caso de nanotubos de diâmetros maiores	73
3.3.1	Introdução	73
3.3.2	Metodologia aplicada	74

3.3.3	Resultados para o sistema perfeito	74
3.3.4	Os efeitos do achatamento	79
3.4	O caso dos nanotubos de parede dupla	86
3.4.1	Introdução	86
3.4.2	Metodologia aplicada	88
3.4.3	Resultados para o sistema perfeito e achatado	89
3.5	O encapsulamento de nanofios de ferro	93
3.5.1	Introdução	93
3.5.2	Metodologia aplicada	93
3.5.3	Resultados para o sistema perfeito e achatado	94
4	Aglomerados encapsulados por nanotubos de carbono	97
4.1	Introdução	97
4.2	Modelos para os aglomerados de cobre e prata	98
4.3	Metodologia aplicada	100
4.4	O caso do cobre	101
4.4.1	Propriedades estruturais	101
4.4.2	Propriedades eletrônicas e magnéticas	101
4.5	O caso da prata	105
4.5.1	Propriedades estruturais	105
4.5.2	Propriedades eletrônicas e magnéticas	106
5	Conclusões	111
6	Perspectivas	114

Lista de Tabelas

2.1	Erros típicos dos cálculos de DFT para átomos, moléculas e sólidos utilizando as aproximações LDA e GGA.	28
3.1	Diferenças entre as energias das geometrias para o fio de Ni encapsulado por um nanotubo (8,0) perfeito. A posição x indica o quanto o fio está deslocado do centro do tubo.	52
3.2	Valores da carga transferida por célula unitária e as populações eletrônicas dos orbitais $3d$ e $4s$ do sistema $\text{Ni}_2@\text{CNT}(8,0)$	54
3.3	Valores do momento magnético total por célula unitária e as contribuições devido aos orbitais $3d$ e $4s$	56
3.4	Valores da carga transferida por célula unitária e as populações eletrônicas dos orbitais $3d$ e $4s$ do sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)$	76
3.5	Valores do momento magnético total por célula unitária e as contribuições devido aos orbitais $3d$ e $4s$ para o sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)$	78
3.6	Valores da carga transferida por célula unitária e as populações eletrônicas dos orbitais $3d$ e $4s$ do sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)@\text{CNT}(20,0)$	91
3.7	Valores da carga transferida por célula unitária e as populações eletrônicas dos orbitais $3d$ e $4s$ do sistema $\text{Fe}_8@\text{CNT}(11,0)$	95
3.8	Valores do momento magnético total por célula unitária e as contribuições devido aos orbitais $3d$ e $4s$ para o sistema $\text{Fe}_8@\text{CNT}(11,0)$	96

Lista de Figuras

1.1	Modelo geométrico para a construção de um nanotubo a partir de uma folha de grafeno. Na figura, os pontos representam átomos de carbono. O vetor \mathbf{C}_h é o vetor quiral, \mathbf{T} o vetor que dá a direção do eixo do nanotubo e os vetores de rede \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 estão destacados.	2
1.2	Exemplos de nanotubos.	3
2.1	Ciclo de autoconsistência para a aproximação de Born-Oppenheimer. . . .	11
2.2	Número de artigos publicados por ano utilizando-se a DFT.	15
2.3	Representação esquemática do teorema de Hohenberg-Kohn. As setas indicam o caminho da solução da equação de Schrödinger. A indicada por “HK”, refere-se ao teorema de Hohenberg-Kohn.	17
2.4	Diagrama resumindo as principais implicações dos teoremas de Hohenberg-Kohn e o método de Kohn-Sham. As setas indexadas por HK e HK_s referem-se aos teoremas de Hohenberg-Kohn aplicados aos sistemas real e fictício, respectivamente. A seta indexada por KS indica o <i>ansatz</i> de Kohn-Sham em conectar o sistema real com o fictício através da densidade eletrônica do estado fundamental.	23
2.5	Ciclo de autoconsistência da DFT.	24
2.6	Distribuição de 4×4 pontos \mathbf{k} nas zonas de Brillouin de uma rede quadrada (esquerda) e hexagonal (direita). O contorno das zonas para cada rede está destacado. Os círculos pretos representam os pontos da rede recíproca, as cruzes representam os pontos gerados pelo esquema de Monkhorst-Pack. . .	33
2.7	Comparação entre o pseudo-orbital ψ_{ps} e os orbitais AE ψ_{ae} e entre o pseudopotencial V_{ps} e o potencial coulombiano.	40
3.1	Imagens de microscopia de transmissão eletrônica de uma cadeia de átomos de platina e uma cadeia de átomos de molibdênio encapsuladas por um nanotubo.	49
3.2	Formas da seção reta transversal para o nanotubo perfeito (esquerda) e o modelo adotado para simular o achatamento radial do nanotubo (direita). .	51
3.3	Estruturas obtidas para o fio linear de níquel encapsulado por um nanotubo (8,0) perfeito.	53

3.4	DOS projetadas nos orbitais $3d$ e $4s$ e nos elétrons dos átomos de carbono para o sistema $\text{Ni}_2@\text{CNT}(8,0)$. Os valores da DOS positivos referem-se aos elétrons com <i>spin up</i> , enquanto que os valores da DOS negativos referem-se aos elétrons com <i>spin down</i> . A energia de Fermi é definida como o zero da escala de energia.	56
3.5	Estruturas relaxadas para o fio linear encapsulado concentricamente por um nanotubo com vários níveis de achatamento.	58
3.6	Energia em função de η para o fio unidimensional de níquel encapsulado por um nanotubo.	59
3.7	Carga transferida do fio linear para o nanotubo.	62
3.8	População eletrônica das estruturas mais estáveis encontradas para todos os níveis de achatamento investigados.	63
3.9	DOS projetada nos orbitais de valência do níquel e nos elétrons do carbono para a estrutura autoachatada de menor energia.	64
3.10	Momentos magnéticos em função de η para o fio linear de níquel encapsulado por um nanotubo.	65
3.11	Modelo do fio de 8 átomos de níquel.	67
3.12	Estruturas relaxadas para $\text{Ni}_8@\text{CNT}(9,0)$ (a) sem achatamento e (b) com $\eta = 0,22$ de achatamento.	68
3.13	Energia para $\text{Ni}_8@\text{CNT}(9,0)$ em função do achatamento. O gráfico menor compara as inclinações das energias para o nanotubo preenchido e vazio com o achatamento.	69
3.14	Carga transferida do fio de Ni para o nanotubo (9,0) em função do achatamento.	70
3.15	População eletrônica dos orbitais $3d$ e $4s$ para o sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(9,0)$ em função do achatamento.	71
3.16	Dependência dos momentos magnéticos com o achatamento para o sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(9,0)$	72
3.17	Estruturas relaxadas para o sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)$	75
3.18	DOS projetada nos orbitais $3d$, $4s$ e nos elétrons dos carbonos para o sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)$. Os valores da DOS positivos referem-se aos elétrons com <i>spin up</i> , enquanto que os valores da DOS negativos referem-se aos elétrons com <i>spin down</i>	77
3.19	Estrutura achatada relaxada para o fio de 8 átomos de níquel encapsulado um nanotubo.	79
3.20	Energia para $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)$ em função do achatamento.	80
3.21	Comparação da variação da energia em função do achatamento para o nanotubo (11,0) vazio e preenchido com o fio de oito átomos de níquel.	81
3.22	Carga transferida do fio de Ni para o nanotubo (11,0) em função do achatamento.	82
3.23	População eletrônica dos orbitais $3d$ e $4s$ para o sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)$ em função do achatamento.	83

3.24	DOS projetada nos orbitais $3d$, $4s$ e nos elétrons dos carbonos para o sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)$ autoachatado.	85
3.25	Dependência dos momentos magnéticos com o achatamento para o sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)$	86
3.26	Formas da seção reta transversal para o nanotubo de parede dupla perfeito (esquerda) e o modelo adotado para simular o achatamento radial do nanotubo (direita).	88
3.27	Geometrias para o sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)@\text{CNT}(20,0)$ com os nanotubos perfeitos e ambos achatados.	90
3.28	Estruturas relaxadas para $\text{Fe}_8@\text{CNT}(11,0)$	94
4.1	Alguns exemplos de aglomerados encapsulados por nanotubos de carbono observados experimentalmente.	98
4.2	Geometrias de menor energia para aglomerados de oito átomos de cobre e prata.	99
4.3	Geometrias iniciais (não relaxadas) para os sistemas $\text{Cu}_8@\text{CNT}(6,6)$ (superior) e $\text{Ag}_8@\text{CNT}(6,6)$ (inferior).	100
4.4	Geometrias relaxadas para o sistema $\text{Cu}_8@\text{CNT}(6,6)$	102
4.5	Isosuperfícies de <i>spin</i> para o sistema $\text{Cu}_8@\text{CNT}(6,6)$. O <i>spin up</i> está representado pela cor vermelha e o <i>spin down</i> pela azul.	102
4.6	Estrutura de faixas para o sistema $\text{Cu}_8@\text{CNT}(6,6)$. Na figura, os símbolos \blacktriangle representam o <i>spin up</i> , enquanto que os \blacktriangledown , o <i>down</i>	103
4.7	DOS projetada para o sistema $\text{Cu}_8@\text{CNT}(6,6)$. Na figura, os estados dos <i>spins up</i> estão na parte positiva da DOS, enquanto que os estados dos <i>spins down</i> estão na região negativa. O nível de Fermi foi colocado em 0 eV.	104
4.8	DOS projetada sobre os orbitais s e d do átomos de cobre para o sistema $\text{Cu}_8@\text{CNT}(6,6)$. Na figura, os estados dos <i>spins up</i> estão na parte positiva da DOS, enquanto que os estados dos <i>spins down</i> estão na região negativa. O nível de Fermi foi colocado em 0 eV.	105
4.9	Geometrias relaxadas para o sistema $\text{Ag}_8@\text{CNT}(6,6)$	106
4.10	Isosuperfícies de <i>spin</i> para o sistema $\text{Ag}_8@\text{CNT}(6,6)$. O <i>spin up</i> está representado pela cor vermelha e o <i>spin down</i> pela azul.	107
4.11	Estrutura de faixas para o sistema $\text{Ag}_8@\text{CNT}(6,6)$. Na figura, os símbolos \blacktriangle representam o <i>spin up</i> , enquanto que os \blacktriangledown , o <i>down</i>	108
4.12	DOS projetada para o sistema $\text{Ag}_8@\text{CNT}(6,6)$. Na figura, os estados dos <i>spins up</i> estão na parte positiva da DOS, enquanto que os estados dos <i>spins down</i> estão na região negativa.	109
4.13	DOS projetada sobre os orbitais s e d do átomos de prata para o sistema $\text{Ag}_8@\text{CNT}(6,6)$. Na figura, os estados dos <i>spins up</i> estão na parte positiva da DOS, enquanto que os estados dos <i>spins down</i> estão na região negativa.	110

Capítulo 1

Introdução

“O mundo assim parece tão pequeno”

Kid Abelha - Eu só penso em você

Um marco no estudo de sistemas na escala nanométrica ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) foi a descoberta do fulereno C_{60} por Kroto e colaboradores [1] em meados da década de 1980. Desde então, graças a avanços experimentais significativos, foi possível ir cada vez mais fundo na matéria. Isso abriu as portas para um novo ramo da pesquisa científica, conhecido como *nanociência*.

Dentre todos os “frutos” gerados por essa nanociência, os nanotubos de carbono (CNTs) são com certeza um dos mais importantes. Os primeiros CNTs foram observados por Iijima em 1991 [2], sendo os mesmos de paredes múltiplas (MWCNT). A síntese de CNTs de parede simples (SWCNT) só foi possível em 1993 [3; 4]. Desde então, muitas pesquisas têm sido feitas nesta área não apenas em CNTs, mas em nanotubos formados por outros elementos, como nitreto de boro, arseneto de gálio, ouro, dióxido de titânio etc [5–9]. Para caracterizar genericamente um CNT, basta identificar dois índices n e m , conhecidos como índices quirais [10], que são o número de vezes que os vetores de rede do grafeno são repetidos definindo como a folha será enrolada para formar o CNT. A construção geométrica de um CNT é mostrada na figura 1.1, onde temos os vetores \mathbf{C}_h , cuja definição está na própria figura, e \mathbf{T} , que dá a direção do eixo do CNT.

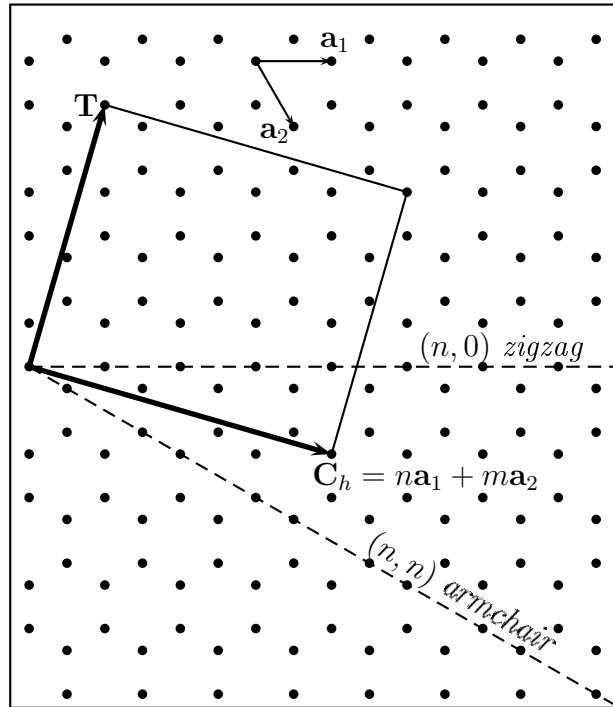


Figura 1.1: Modelo geométrico para a construção de um nanotubo a partir de uma folha de grafeno. Na figura, os pontos representam átomos de carbono. O vetor \mathbf{C}_h é o vetor quiral, \mathbf{T} o vetor que dá a direção do eixo do nanotubo e os vetores de rede \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 estão destacados.

Quando um CNT tem o segundo índice nulo, ou seja, $(n, 0)$, ele é dito *zigzag*; quando os índices são iguais, isto é, (n, n) , ele é dito *armchair*; quando os índices são diferentes e não-nulos, ele é dito quiral. A razão dessa nomenclatura é em virtude da forma da borda do tubo. Exemplos desses três tipos podem ser vistos na figura 1.2.

Os CNTs podem ser metálicos ou semicondutores, dependendo apenas de sua geometria. A regra para a determinação do caráter metálico de um CNT é a seguinte: se a diferença entre os índices for igual a zero ou um múltiplo de três, o tubo será metálico, caso contrário, será semicondutor. Isso implica em afirmar que todos os tubos do tipo *armchair* são metálicos, assim como todos os do tipo *zigzag* formados por índices múltiplos de 3.

Outra linha de pesquisa bastante ativa atualmente é acerca de nanoestruturas formadas por metais de transição na forma de fios lineares ou aglomerados com pouco número

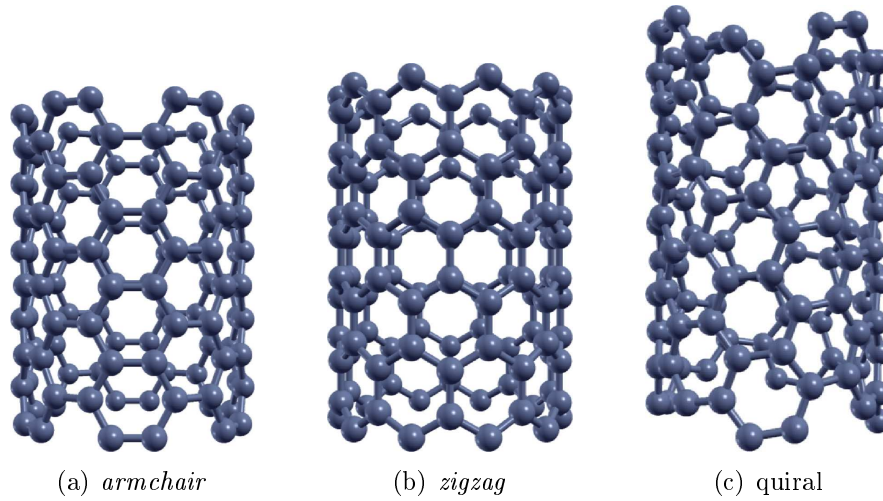


Figura 1.2: Exemplos de nanotubos.

de átomos. Para o primeiro caso, o interesse principal do ponto de vista experimental é a síntese estável desses fios e sua caracterização, enquanto que no âmbito teórico, o foco é sobre as novas propriedades apresentadas por eles, que são o mais próximo que se pode chegar de um sistema rigorosamente unidimensional. O segundo tipo de estrutura (aglomerados com poucos átomos) vem a ser interessante devido ao fato de apresentarem propriedades intermediárias entre moléculas e sólidos. Em especial, os aglomerados formadas pelos metais nobres (ouro, prata e cobre) despertam uma grande curiosidade devido ao fato desses elementos terem uma distribuição eletrônica singular, já que possuem uma camada d completamente preenchida ($3d$ para o cobre, $4d$ para a prata e $5d$ para o ouro) e um elétron s desemparelhado na última camada. Outro fato muito interessante sobre esses metais é o magnetismo apresentado por eles, já que para aglomerados com pequenas quantidades de átomos, estudos teóricos recentes revelaram que esses metais apresentam um momento magnético não-nulo [11–13], diferenciando-se de suas características quanto no estado sólido.

Para estudar essas linhas de pesquisa bastante ricas, precisamos de uma ferramenta teórica que consiga descrever esses sistemas de maneira adequada. Como essa escala de

comprimento envolvida se situa entre o limite do mundo clássico e o domínio puramente quântico, dependendo do tamanho do sistema e/ou a quantidade de átomos envolvidos, uma ou outra teoria pode ser utilizada. A primeira abordagem é feita utilizando-se um hamiltoniano-modelo para se descrever o sistema. Neste hamiltoniano, o potencial real é substituído por um conjunto de potenciais parametrizados que visam reproduzir resultados experimentais através do ajuste desses parâmetros. O segundo método parte de um hamiltoniano real quântico, onde não há a necessidade de se fazer ajustes de nenhum tipo a fim de se reproduzir resultados experimentais. Por não ser necessário o conhecimento prévio (experimental) do sistema, esse procedimento também é chamado de *ab-initio* ou “primeiros princípios”. Aqui será tratado apenas o método quântico, sendo que os cálculos de primeiros princípios foram realizados por meio do código SIESTA [14], que é um programa de acesso livre amplamente utilizado por vários grupos de pesquisa ao redor do mundo. Mais detalhes acerca do método de primeiros princípios abordado nesta tese e também sobre o SIESTA estão presentes no segundo capítulo, onde constarão as metodologias empregadas nos estudos propostos.

No capítulo de resultados serão mostradas as principais observações acerca das mudanças nas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de nanoestruturas formadas por metais de transição encapsuladas por CNTs. As nanoestruturas envoltas pelos CNTs foram: fios lineares de níquel ou ferro (com aplicação ou não de uma pressão radial sobre o CNT) e aglomerados de prata ou cobre. Após os resultados, serão apresentadas as principais conclusões sobre os trabalhos expostos e em seguida as perspectivas de pesquisas futuras baseadas nos resultados encontrados.

Capítulo 2

Metodologia

*“Pois se foi permitido ao homem tantas coisas conhecer,
é melhor que todos saibam o que pode acontecer”*

Cássia Eller (Gilberto Gil) - Queremos saber

Neste capítulo serão apresentados os métodos utilizados neste trabalho. As três seções seguintes tratam de conhecimentos preliminares. Na quarta seção falaremos sobre a Teoria do Funcional da Densidade, que é a metodologia aplicada para os cálculos presentes nesta tese. A quinta, sexta e sétima seções tratam sobre assuntos independentes da Teoria do Funcional da Densidade, mas seu conteúdo normalmente acompanha esse assunto e os métodos apresentados nessas seções são frequentemente utilizados junto com um formalismo de primeiros princípios. A última seção é dedicada ao programa que foi utilizado, onde apresentaremos algumas características do mesmo.

2.1 O sistema de unidades atômico

Em Física da matéria condensada, os átomos têm uma posição de destaque, já que são os formadores dos objetos de estudos tanto no âmbito experimental quanto no teórico. Como já é bem conhecido, átomos (e suas partes) interagem entre si obedecendo a lei de

Coulomb. O tratamento teórico desse problema inicia-se por determinar o hamiltoniano quântico do sistema. Para isso, vamos supor que nosso sistema seja constituído de M núcleos (indexados por letras maiúsculas) e N elétrons (indexados por letras minúsculas), todos interagindo entre si. Considerando que não haja potenciais externos e que os efeitos relativísticos são desprezíveis, todos os possíveis termos do hamiltoniano estão listadas a seguir:

- Energia cinética dos núcleos $\rightarrow \hat{T}_n = \sum_I \frac{\hat{P}_I^2}{2M_I}$
- Energia cinética dos elétrons $\rightarrow \hat{T}_e = \sum_i \frac{\hat{P}_i^2}{2m}$
- Interação núcleo-núcleo $\rightarrow \hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$
- Interação núcleo-elétron $\rightarrow \hat{V}_{ne} = - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}$
- Interação elétron-elétron $\rightarrow \hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$,

ou seja, podemos escrever o hamiltoniano total do sistema como sendo:

$$\hat{\mathcal{H}}_{tot} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn}. \quad (2.1)$$

Todos os termos do hamiltoniano estão repletos de constantes que podemos eliminar adotando o sistema de unidades atômicas, que será utilizado daqui em diante. Nesse sistema, as unidades são escaladas a partir de constantes físicas fundamentais. Por exemplo: massas são dadas em unidades da massa do elétron (m), comprimentos em unidades do raio de Bohr ($a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2$), energias em unidades da energia de Hartree ($E_H = me^4/4\pi\epsilon_0\hbar^2$, que corresponde a metade da energia de ionização do estado fundamental do hidrogênio) e assim por diante. Em vias práticas, adotar esse sistema equivale a assumir

que $a_0 = e = \hbar = m = 4\pi\epsilon_0 = 1$ em todas as equações. Adotando-o, o hamiltoniano passa a ser escrito como:

$$\hat{\mathcal{H}}_{tot} = - \sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (2.2)$$

Adotar um sistema de unidades apenas ajuda a enxugar as equações, não tendo implicação nenhuma na resolução do mesmo. Como o problema é muito complexo, já que envolve $4(M + N)$ variáveis (cada núcleo ou elétron tem três variáveis posicionais e uma de *spin*), poderíamos buscar uma maneira de reduzir a quantidade de variáveis a serem calculadas. Tal aproximação chama-se aproximação de Born-Oppenheimer e será o tema da próxima seção.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer (BO) [15] é colocada tradicionalmente como sendo a anulação de $\langle \hat{T}_n \rangle$ e $\langle \hat{V}_{nn} \rangle$ se tornar constante devido ao argumento das massas nucleares serem de três a cinco ordens de grandeza maiores que a massa eletrônica. Isso quer dizer que a distribuição espacial dos elétrons se adequa quase que instantaneamente a qualquer mudança na distribuição espacial nuclear, permitindo considerar os núcleos como sendo fixos.

Esse argumento intuitivo para a aproximação de BO é bastante razoável, mas rigorosamente não é nisso em que ela se baseia. A dedução matemática da aproximação de BO segue nas próximas linhas [16].

Vamos escrever a equação de Schrödinger para o hamiltoniano descrito em (2.1):

$$\hat{\mathcal{H}}_{tot} \Psi_{tot}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{tot} \Psi_{tot}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.3)$$

onde $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ e $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$ representam o conjunto de coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente¹. Essa convenção será usada apenas nesta seção.

Considerando as massas nucleares muito maiores que a massa eletrônica, vamos desprezar a energia cinética nuclear, ou seja, quando $M \rightarrow \infty$ então $\langle \hat{T}_n \rangle = T_n \rightarrow 0$, o que nos permite definir o hamiltoniano de núcleos fixos $\hat{\mathcal{H}}_{fix}$ da seguinte maneira:

$$\hat{\mathcal{H}}_{fix} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + V_{nn}. \quad (2.4)$$

Note que o termo V_{nn} tornou-se uma constante. Definindo agora o hamiltoniano eletrônico $\hat{\mathcal{H}}$ de forma que

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne}, \quad (2.5)$$

verificamos que ele comuta com as coordenadas nucleares:

$$[\hat{\mathcal{H}}, \mathbf{R}] = 0. \quad (2.6)$$

o que quer dizer que existem autofunções simultâneas para $\hat{\mathcal{H}}$ e \mathbf{R} . Isso nos permite escrever uma equação de Schrödinger da seguinte forma:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon_n(\mathbf{R})\Psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.7)$$

onde $\Psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ é a autofunção eletrônica e $\varepsilon_n(\mathbf{R})$ a correspondente autoenergia, ambas dependendo parametricamente das coordenadas nucleares. O autovalor do hamiltoniano de núcleos fixos, $E_n(\mathbf{R})$, fica então dado por

$$E_n(\mathbf{R}) = \varepsilon_n(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (2.8)$$

¹A introdução das coordenadas de *spin* apenas aumentaria a complexidade da notação, podendo ser omitida sem perda de generalidade.

Como os $\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ formam um conjunto completo de funções, podemos usá-los para expandir a função de onda do problema inicial, dado na equação (2.3):

$$\Psi_{tot}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_m \phi_m(\mathbf{R}) \Psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.9)$$

onde $\phi_m(\mathbf{R})$ são os coeficientes de expansão. Substituindo essa expansão em (2.3), temos

$$\sum_m \left(- \sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + E_m(\mathbf{R}) \right) \phi_m(\mathbf{R}) \Psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{tot} \sum_m \phi_m(\mathbf{R}) \Psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.10)$$

onde foram utilizadas as equações (2.7) e (2.8). Para evitar uma sobrecarga nas notações, vamos omitir a dependência explícita de Ψ em \mathbf{r} e \mathbf{R} . Resolvendo o laplaciano no primeiro membro, encontramos

$$\begin{aligned} \sum_m \left(- \sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 \phi_m(\mathbf{R}) + E_m(\mathbf{R}) \phi_m(\mathbf{R}) \right) \Psi_m = E_{tot} \sum_m \phi_m(\mathbf{R}) \Psi_m + \\ + \sum_m \sum_I \frac{1}{M_I} \left(\nabla_I \phi_m(\mathbf{R}) \cdot \nabla_I \Psi_m + \frac{1}{2} \phi_m(\mathbf{R}) \nabla_I^2 \Psi_m \right). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Após multiplicar por Ψ_n^* , integrar sobre as coordenadas eletrônicas \mathbf{r} , usar a ortonormalidade dos Ψ 's e isolar $\phi_m(\mathbf{R})$, temos a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} - \sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 \phi_n(\mathbf{R}) + E_n(\mathbf{R}) \phi_n(\mathbf{R}) = E_{tot} \phi_n(\mathbf{R}) + \\ + \sum_m \left[\sum_I \frac{1}{M_I} \int \left(\Psi_n^* \nabla_I \Psi_m \cdot \nabla_I + \frac{1}{2} \Psi_n^* \nabla_I^2 \Psi_m \right) d^3r \right] \phi_m(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (2.12)$$

Definindo

$$C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla) \equiv \sum_I \frac{1}{M_I} \int \left(\Psi_n^* \nabla_I \Psi_m \cdot \nabla_I + \frac{1}{2} \Psi_n^* \nabla_I^2 \Psi_m \right) d^3r, \quad (2.13)$$

podemos escrever a equação para ϕ de maneira mais compacta:

$$-\sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 \phi_n(\mathbf{R}) + E_n(\mathbf{R}) \phi_n(\mathbf{R}) = E_{tot} \phi_n(\mathbf{R}) + \sum_m C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla) \phi_m(\mathbf{R}). \quad (2.14)$$

Chegamos a um resultado bastante interessante: se todos os coeficientes C_{nm} forem nulos, teremos uma equação de Schrödinger para ϕ com $E_n(\mathbf{R})$ atuando como um potencial efetivo (sendo chamado de superfície de energia de BO) e cujo autovalor é exatamente a energia total do problema inicial. A aproximação de BO consiste em fazer todos os coeficientes C_{nm} desprezíveis², o que nos leva a escrever:

$$\hat{\mathcal{H}}_{nuc} \phi_n(\mathbf{R}) = -\sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 \phi_n(\mathbf{R}) + E_n(\mathbf{R}) \phi_n(\mathbf{R}) = E_{tot} \phi_n(\mathbf{R}), \quad (2.15)$$

Por construção, como os C_{nm} acoplam diferentes estados eletrônicos, a aproximação de BO consiste na verdade em impor que os estados eletrônicos estão desacoplados. Com isso, obviamente o sucesso dessa aproximação não depende do fato do núcleo atômico ser muito mais massivo que o elétron, mas sim se há um fraco acoplamento entre os estados eletrônicos.

Com essa aproximação, é possível facilmente verificar que a separação dos hamiltonianos eletrônico e nuclear resultou em resolver o problema eletrônico para uma distribuição fixa de núcleos. Essa distribuição nuclear fixa atua como um potencial externo para os elétrons, de maneira que podemos generalizar o hamiltoniano eletrônico escrevendo-o da seguinte forma:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}, \quad (2.16)$$

com \hat{V}_{ext} sendo agora o operador que representa qualquer potencial escalar.

Portanto, para se resolver o problema de muitos corpos utilizando-se a aproximação

²Existe também a chamada aproximação adiabática, que despreza apenas os C_{nm} fora da diagonal, o que produz um potencial efetivo $E_n(\mathbf{R}) - C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla)$.

de BO deve-se primeiramente resolver o problema eletrônico para uma dada distribuição nuclear inicial, encontrando os autovalores que servirão de potencial efetivo para o problema nuclear, de onde se tirarão novas distribuições nucleares e assim o ciclo reinicia até a convergência. Esse esquema é retratado no diagrama mostrado na figura. (2.1)

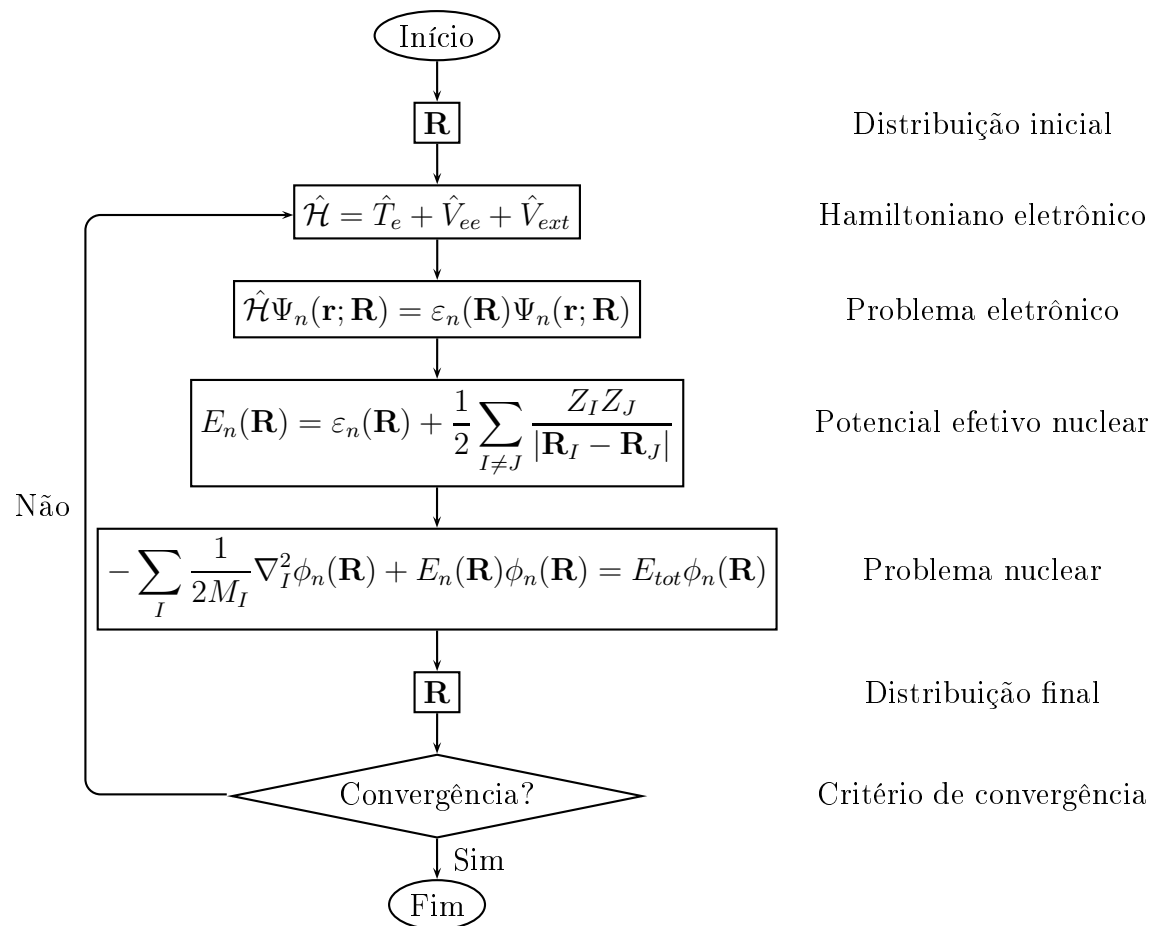


Figura 2.1: Ciclo de autoconsistência para a aproximação de Born-Oppenheimer.

Essa aproximação põe toda a importância no hamiltoniano eletrônico. Portanto, para simplificar, daqui em diante quando for mencionado “hamiltoniano”, está implícito que se trata do hamiltoniano do problema eletrônico.

Encontrar a função de onda eletrônica $\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ não é uma tarefa simples. Apesar de termos eliminado a necessidade de avaliarmos as coordenadas nucleares, ainda restam $4N$

coordenadas eletrônicas (contando com o *spin*). Para $N \geq 2$, o problema não admite solução analítica e a outra maneira de se resolver a equação, que seria numericamente, torna-se inviável a medida que o número de elétrons cresce. Para contornar essa dificuldade, devemos buscar uma alternativa à solução do problema eletrônico. Felizmente existem maneiras de se resolver esse problema sem precisar determinar a função de onda eletrônica. Dentre essas maneiras, destaca-se a Teoria do Funcional da Densidade, que substitui o problema envolvendo a função de onda por outro equivalente mas que usa uma variável mais simples: a densidade eletrônica. A definição e algumas propriedades importantes da densidade eletrônica serão discutidas na próxima seção.

2.3 A densidade eletrônica

O operador densidade eletrônica $\hat{n}(\mathbf{r})$ de um sistema constituído por N elétrons é definido da seguinte forma:

$$\hat{n}(\mathbf{r}) \equiv \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (2.17)$$

Ao calcular o valor esperado desse operador, encontramos a densidade eletrônica. Sua expressão em termos da função de onda eletrônica Ψ é (novamente omitiremos o *spin* para não carregar muita notação):

$$n(\mathbf{r}) = \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d^3r_1 d^3r_2 \cdots d^3r_N. \quad (2.18)$$

Aplicando as propriedades de (anti)simetria da função de onda, podemos facilmente verificar que

$$n(\mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d^3r_2 \cdots d^3r_N. \quad (2.19)$$

A integral da densidade sobre todo o espaço deve dar o número de partículas. Com as funções de onda normalizadas, temos exatamente isso:

$$\int n(\mathbf{r})d^3r = N \quad (2.20)$$

Vamos agora ver como escrever o valor esperado de um operador que dependa apenas das coordenadas eletrônicas de um único elétron em termos da densidade eletrônica. Seja esse operador \hat{O} , cuja expressão pode ser escrita genericamente como:

$$\hat{O} = \sum_i \hat{O}(\mathbf{r}_i). \quad (2.21)$$

O valor esperado desse operador é dado usualmente pela função de onda:

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_i \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{O}(\mathbf{r}_i) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N. \quad (2.22)$$

Usando a (anti)simetria da função de onda, podemos escrever

$$\langle \hat{O} \rangle = N \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) O(\mathbf{r}_1) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N. \quad (2.23)$$

Podemos manipular o resultado acima da seguinte maneira:

$$\langle \hat{O} \rangle = \int O(\mathbf{r}_1) \left(N \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d^3r_2 \dots d^3r_N \right) d^3r_1. \quad (2.24)$$

A integral dentro do parênteses é justamente a densidade eletrônica avaliada em \mathbf{r}_1 . Fazendo uma mudança de variáveis na integral em \mathbf{r}_1 , ficamos finalmente com

$$\langle \hat{O} \rangle = \int O(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r. \quad (2.25)$$

Com isso, vemos que o valor esperado de qualquer operador (ou função) de uma variável que atue nas coordenadas eletrônicas pode ser facilmente escrito como funcional da densidade eletrônica. Essa propriedade é particularmente útil para determinar o valor esperado do potencial externo:

$$\hat{V}_{ext} = \sum_i v_{ext}(\mathbf{r}_i), \quad (2.26)$$

ficando o valor esperado escrito como:

$$\langle \hat{V}_{ext} \rangle = \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r. \quad (2.27)$$

2.4 A Teoria do Funcional da Densidade

Desde o surgimento da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) em meados dos anos 60, vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos seja aplicando-a ou melhorando-a. Atualmente a DFT é o método mais largamente utilizado para lidar com problemas na escala nanométrica. Pode-se ter uma ideia da quantidade de trabalhos publicados utilizando-se essa técnica através da figura (2.2).

Em 1998, a comunidade científica mundial reconheceu que a DFT representou um avanço bastante significativo para o desenvolvimento da ciência. Naquele ano Walter Kohn, o principal arquiteto da DFT, foi laureado com o prêmio nobel em Química.

Dois trabalhos marcam o início da DFT: o primeiro fundamenta os princípios da teoria em dois teoremas simples e foi publicado em 1964 por Hohenberg e Kohn (HK) [17]. O segundo, publicado no ano seguinte por Kohn e Sham (KS) [18], apresenta um esquema autoconsistente para a resolução do problema eletrônico através da solução de uma equação baseada no *ansatz* de mapear o sistema interagente em um sistema auxiliar não interagente utilizando a densidade eletrônica como variável do problema. Os teoremas e o esquema autoconsistente serão mostrados na duas subseções seguintes.

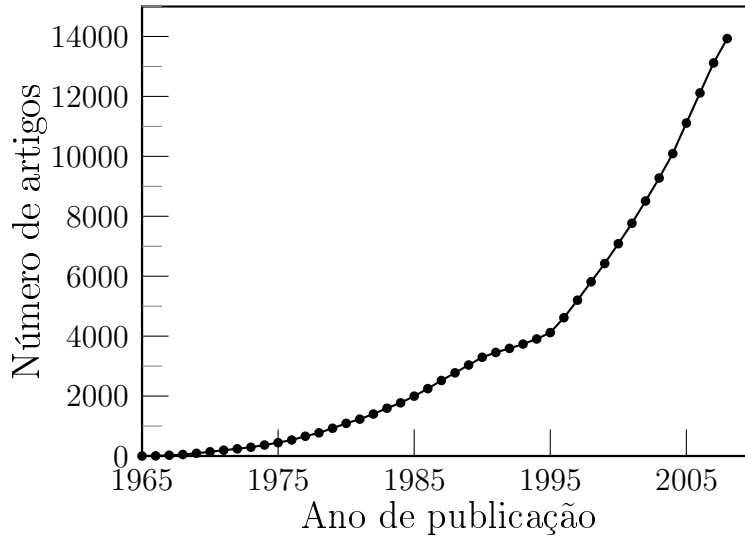


Figura 2.2: Número de artigos publicados por ano utilizando-se a DFT.

2.4.1 Os teoremas da DFT

Os teoremas que fundamentam a DFT [17] estabelecem que todas as propriedades de um sistema de muitos corpos descritas pela função de onda podem ser escritas como funcionais da densidade eletrônica. Com isso, a densidade eletrônica passa a desempenhar o papel de variável fundamental no problema de muitos corpos.

O primeiro teorema garante que em um sistema de partículas interagentes, o potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$ que age sobre o sistema é determinado unicamente (exceto por uma constante aditiva) pela densidade eletrônica do estado fundamental.

O segundo teorema afirma que a energia pode ser escrita como um funcional universal válido para qualquer potencial externo. A energia do estado fundamental é obtida minimizando-se esse funcional com respeito à densidade eletrônica, sendo que a densidade que produz esse mínimo é a densidade exata do estado fundamental.

A demonstração desses teoremas é muito simples e pode ser verificada a seguir.

Demonstração do 1º teorema

Para demonstrar esse teorema, vamos aplicar o método de redução ao absurdo. Suponhamos que existam dois potenciais externos v_{ext} e v'_{ext} que diferem por mais que uma constante aditiva porém gerem a mesma densidade do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$. Esses potenciais produzem hamiltonianos $\hat{\mathcal{H}}$ e $\hat{\mathcal{H}}'$ distintos entre si e funções de onda do estado fundamental Ψ e Ψ' também distintas. Partindo do princípio de que o valor esperado do hamiltoniano avaliado para qualquer função de onda que não seja exatamente a do estado fundamental será sempre maior que o valor da energia para o estado fundamental correto, teremos:

$$\begin{cases} E_0 < \langle \Psi' | \hat{\mathcal{H}} | \Psi' \rangle \\ E'_0 < \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi \rangle, \end{cases}$$

onde E_0 e E'_0 são as energias do estado fundamental de $\hat{\mathcal{H}}$ e $\hat{\mathcal{H}}'$, respectivamente. Somando e subtraindo $\hat{\mathcal{H}}'$ a primeira expressão e $\hat{\mathcal{H}}$ na segunda, temos

$$\begin{cases} E_0 < \langle \Psi' | \mathcal{H} + \mathcal{H}' - \mathcal{H}' | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \mathcal{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \mathcal{H} - \mathcal{H}' | \Psi' \rangle \\ E'_0 < \langle \Psi | \mathcal{H}' + \mathcal{H} - \mathcal{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \mathcal{H}' - \mathcal{H} | \Psi \rangle. \end{cases}$$

Uma vez que os hamiltonianos diferem apenas nos potenciais externos, pode-se facilmente mostrar que

$$\begin{aligned} E_0 &< E'_0 + \int [v_{ext}(\mathbf{r}) - v'_{ext}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) d^3r \\ E'_0 &< E_0 + \int [v'_{ext}(\mathbf{r}) - v_{ext}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) d^3r, \end{aligned}$$

onde usamos $E_0 = \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle$, $E'_0 = \langle \Psi' | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi' \rangle$ e a equação (2.27). Somando essas duas expressões, chegamos ao absurdo $E_0 - E'_0 < E_0 - E'_0$, ou seja, dois potenciais distintos não podem gerar a mesma densidade do estado fundamental, o que implica em dizer que a densidade determina unicamente o potencial externo. Como corolário, pode-se dizer que o hamiltoniano é unicamente determinado, exceto por uma constante, pela densidade do estado fundamental. Esse teorema pode ser resumido pelo diagrama mostrado na figura (2.3)

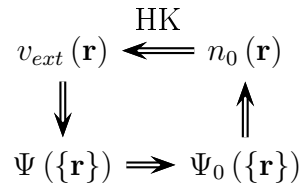


Figura 2.3: Representação esquemática do teorema de Hohenberg-Kohn. As setas indicam o caminho da solução da equação de Schrödinger. A indicada por “HK”, refere-se ao teorema de Hohenberg-Kohn.

Demonstração do 2º teorema

Suponha um hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ cuja função de onda e densidade eletrônica de um estado qualquer sejam Ψ e $n(\mathbf{r})$, respectivamente. O primeiro teorema nos permite escrever a energia para esse estado como funcional da densidade, calculada da seguinte maneira:

$$E[n] = \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.28)$$

$$E[n] = F[n] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle, \quad (2.29)$$

onde $F[n]$ é um funcional completamente universal válido para sistemas coulombianos, já que depende apenas de \hat{T}_e e \hat{V}_{ee} . A expressão correspondente para a energia do estado fundamental é:

$$E[n_0] = F[n_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle. \quad (2.30)$$

Podemos aplicar o teorema variacional da maneira convencional, ou seja, com E escrito como funcional de Ψ :

$$E[\Psi_0] \leq E[\Psi] \quad (2.31)$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle \leq \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.32)$$

$$F[n_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle \leq F[n] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.33)$$

$$E[n_0] \leq E[n]. \quad (2.34)$$

Com isso, podemos aplicar o princípio variacional minimizando $E[n]$ com relação a $n(\mathbf{r})$ que chegaremos ao estado fundamental produzido pela densidade do estado fundamental exata.

Ao demonstrar esses dois teoremas, Hohenberg e Kohn garantem que é possível obter o estado fundamental de um sistema sem que se tenha conhecimento da função de onda. Falta ainda criar uma maneira de se encontrar essa densidade do estado fundamental, o que implica em desenvolver equações que permitam o cálculo da densidade. Isso foi feito no ano seguinte à demonstração desses teoremas e será o objetivo da próxima subseção.

2.4.2 As equações básicas da DFT

Vimos que os teoremas de HK garantem que a densidade eletrônica do estado fundamental pode substituir a função de onda na obtenção dos observáveis. Isso se dá escrevendo o valor esperado dos operadores como funcionais da densidade. Dentre todos os observáveis físicos, a energia total talvez seja o mais importante deles. De acordo com HK, ela pode ser escrita da seguinte maneira:

$$E = E[n] = T_e[n] + V_{ext}[n] + V_{ee}[n]. \quad (2.35)$$

Na seção (2.3) vimos como a energia devido ao potencial externo pode ser facilmente escrita como funcional da densidade, dada na equação (2.27):

$$\langle \hat{V}_{ext} \rangle = V_{ext}[n] = \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r. \quad (2.36)$$

Faltam portanto $T_e[n]$ e $V_{ee}[n]$ para encontrarmos a energia. Sabemos que o operador energia cinética escrito no espaço de configurações é proporcional ao operador ∇^2 e que a interação elétron-elétron é do tipo $1/r$. Como então podemos escrever derivadas e inverso da distância como funcionais de $n(\mathbf{r})$? Infelizmente ninguém até agora descobriu como fazê-lo.

Para contornar essa dificuldade, em vez de procurar uma forma explícita para os funcionais $T_e[n]$ e $V_{ee}[n]$, Kohn e Sham [18] propuseram um método que consegue encontrar a densidade eletrônica do estado de maneira (em princípio) exata. Eles se basearam em duas suposições:

1. A densidade exata do estado fundamental pode ser representada pela densidade de um sistema auxiliar de partículas não-interagentes.
2. O hamiltoniano auxiliar (fictício) é escolhido de forma que possua uma energia cinética escrita da forma usual e um potencial efetivo local atuando sobre um elétron de *spin* σ na coordenada \mathbf{r} .

De acordo com essas suposições, o hamiltoniano fictício é escrito como um hamiltoniano de um elétron:

$$\hat{\mathcal{H}}_{aux}^\sigma = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^\sigma(\mathbf{r}). \quad (2.37)$$

Com isso, trocamos um problema de vários elétrons interagindo entre si para vários problemas de um elétron, já que esses são não-interagentes. Para um sistema de $N = N^\uparrow + N^\downarrow$ elétrons não-interagentes cujo hamiltoniano é dado na equação (2.37), o estado

fundamental é obtido alocando-se um único elétron em cada um dos N^σ orbitais $\psi_i^\sigma(\mathbf{r})$ de mais baixa energia. A densidade eletrônica para esse sistema é dada pela soma dos módulos quadrados do orbital $\psi_i^\sigma(\mathbf{r})$:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} n(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} |\psi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2, \quad (2.38)$$

que é muito mais simples que a forma escrita na equação (2.19).

A energia cinética para esse hamiltoniano fictício assume a seguinte forma funcional:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} \int \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) d^3r, \quad (2.39)$$

onde o índice s significa *single particle*, denotando que essa energia cinética refere-se a partículas não-interagentes³. A energia T_s é diferente da energia cinética real T_e por um termo que nos é desconhecido mas que será levado em conta mais adiante.

Para a interação elétron-elétron, vamos proceder de maneira diferente. Imaginemos que essa interação é composta por dois termos: o primeiro dado pela solução clássica de uma distribuição fixa de cargas e outro que compensa o erro causado pelo primeiro termo, dessa forma mantemos ainda a exatidão da solução. Essa solução clássica é conhecida como energia de Hartree E_H :

$$E_H = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'. \quad (2.40)$$

Com essas análises, percebemos que o potencial efetivo total mostrado na equação (2.37) deve gerar três contribuições para a energia total:

- A energia devido ao potencial externo \hat{V}_{ext} , calculado previamente na equação (2.27);
- A energia devido ao potencial de Hartree, E_H , solução do problema de distribuição

³Note que T_s não é um funcional explícito de n , mas sim de ψ . A importância dessa forma funcional ficará clara mais adiante.

fixa, escrito na equação (2.40);

- Uma energia potencial que compense os erros cometidos nas avaliações de T_s e E_H .

O que diferencia a energia cinética para elétrons não-interagentes e a energia potencial de uma distribuição fixa de cargas de um sistema real são os efeitos de muitos corpos, conhecidos como troca e correlação. O efeito de troca está relacionado ao princípio de exclusão aplicado a elétrons com *spins* paralelos, enquanto que os efeitos de correlação estão associados ao fato de elétrons com *spins* antiparalelos terem seus movimentos correlacionados. Devido a esses efeitos, o terceiro termo do potencial efetivo total mostrado na equação (2.37) é conhecido como potencial de troca-correlação (XC). Com todos esses argumentos, a energia fica então dada por

$$E[n] = T_s[n] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + E_{xc}^\sigma(\mathbf{r}, [n]), \quad (2.41)$$

com $T_s[n]$ dado na equação (2.39) e $E_{xc}^\sigma(\mathbf{r}, [n])$ é a energia de XC.

Agora, como determinar a densidade eletrônica do estado fundamental? O segundo teorema da DFT nos permite fazer uma minimização na energia variando-se $n(\mathbf{r})$ e a densidade que gera esse mínimo de energia é a densidade que procuramos. Fazendo essa minimização aplicando-se a técnica dos multiplicadores de Lagrange onde o vínculo se faz sobre os orbitais ψ_i^σ , que devem ser normalizados:

$$\frac{\delta}{\delta n} \left[E[n] - \varepsilon_i^\sigma \left(\int |\psi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2 d^3r - 1 \right) \right] = 0, \quad (2.42)$$

onde ε_i^σ é o multiplicador de Lagrange para o vínculo da função ψ_i^σ . Com o auxílio da equação (2.41), a derivada funcional $E[n]$ pode ser calculada da seguinte maneira:

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}^\sigma(\mathbf{r}, [n])}{\delta n}. \quad (2.43)$$

Para calcular a derivada funcional de $T_s[n]$, devemos aplicar a regra da cadeia:

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta \psi_i^{\sigma*}} \frac{\delta \psi_i^{\sigma*}}{\delta n}, \quad (2.44)$$

onde com o auxílio das equações (2.39) e (2.19), encontramos facilmente

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n} = -\frac{1}{2} \frac{\nabla^2 \psi_i^\sigma}{\psi_i^\sigma}. \quad (2.45)$$

Substituindo esse resultado na equação (2.43), temos que a condição de extremo dada pela equação (2.42) implica em escrever

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' + v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}^\sigma(\mathbf{r}, [n])}{\delta n} \right] \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\mathbf{r}). \quad (2.46)$$

O termo entre colchetes no primeiro membro é exatamente o hamiltoniano fictício mencionado anteriormente, agora com o potencial efetivo explicitado em três termos já discutidos. Definindo esse hamiltoniano como hamiltoniano de KS, temos

$$\hat{\mathcal{H}}_{KS}^\sigma = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' + v_{ext}(\mathbf{r}) + V_{xc}^\sigma(\mathbf{r}, [n]), \quad (2.47)$$

com

$$V_{xc}^\sigma(\mathbf{r}, [n]) \equiv \frac{\delta E_{xc}^\sigma(\mathbf{r}, [n])}{\delta n} \quad (2.48)$$

sendo o potencial de XC. O potencial efetivo total de antes fica agora sendo chamado de potencial efetivo de KS:

$$V_{KS}^\sigma(\mathbf{r}, [n]) \equiv \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' + v_{ext}(\mathbf{r}) + V_{xc}^\sigma(\mathbf{r}, [n]). \quad (2.49)$$

caso contrário se constroi um novo potencial de KS e reinicia-se o ciclo. Isso significa dizer que a equação foi resolvida autoconsistentemente. Na figura (2.5) podemos acompanhar a maneira geral de como a equação de KS é resolvida.

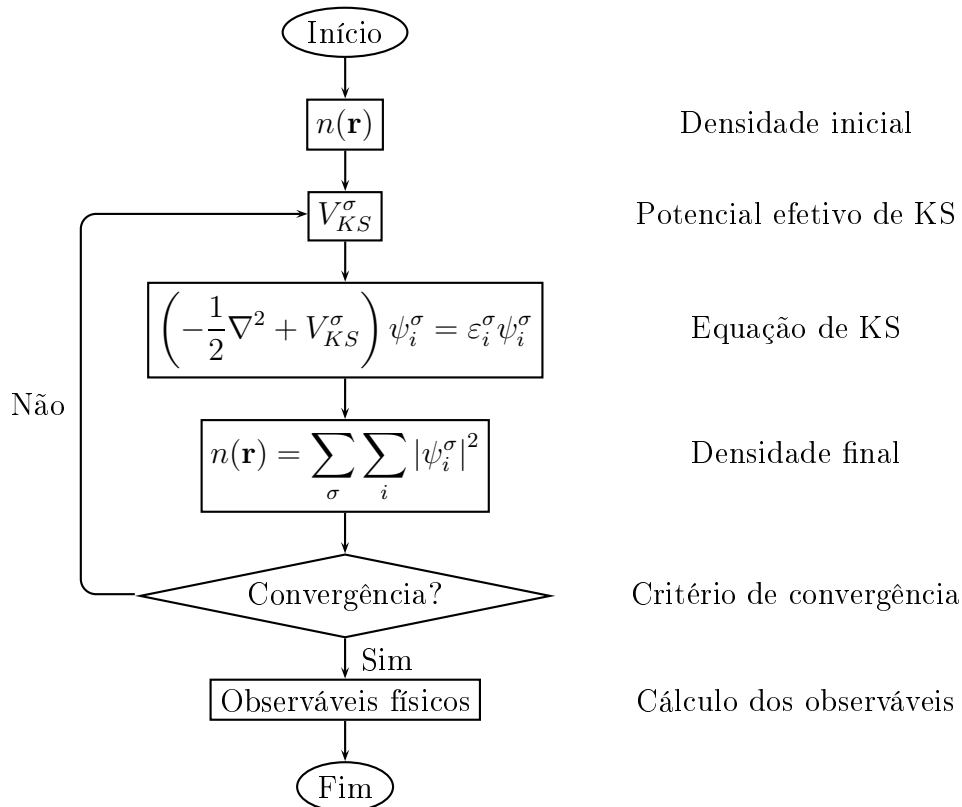


Figura 2.5: Ciclo de autoconsistência da DFT.

Até agora não mencionamos o uso de aproximações para a formulação da DFT, de maneira que a equação de KS é exata e a densidade encontrada é a mesma que seria calculada resolvendo-se a equação de Schrödinger.

O ponto crucial para a DFT é o potencial de XC, que é o que permite reunir todos os efeitos de muitos corpos em apenas um único termo. Porém essa facilidade tem um preço: não conhecemos a forma funcional exata para esse potencial⁴. Dessa forma, qualquer aproximação dentro na DFT vem desse termo de XC. Com isso, antes de qualquer outro

⁴A forma funcional exata é conhecida apenas para a parte de troca e apenas escrita em termos dos orbitais de KS. Esse ponto será discutido mais adiante.

fator, o potencial de XC é o responsável pela diferença entre os resultados calculados por meio da DFT e valores medidos experimentalmente ou calculados por meio de métodos mais precisos. É curioso como o mesmo termo pode ser o grande sucesso e ao mesmo tempo a principal fonte de erros de uma teoria.

Quanto melhor for o potencial de XC, mais próximos os resultados estarão da realidade. Na próxima subseção mostraremos com mais detalhes algumas propriedades do funcional de XC bem como algumas condições que devem ser obedecidas.

2.4.3 Sobre o funcional de troca-correlação

Como mencionado na subseção anterior, a forma analítica exata do potencial de XC em termos da densidade n não é conhecida. Porém a maneira como o potencial efetivo de KS foi construído faz com que esse funcional tenha algumas propriedades e obedeça a certos limites bem estabelecidos.

Uma propriedade importante da energia de XC é que as contribuições devido aos efeitos de troca (E_x) e de correlação (E_c) podem ser separadas, ou seja:

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n]. \quad (2.51)$$

Desses dois termos, apenas a energia de troca, E_x , pode ser obtida de forma exata, sendo conhecida como energia de troca exata (E_{xx}). A maneira como isso é feito se dá através da teoria de Hartree-Fock, onde em vez dos orbitais de Hartree-Fock, utilizam-se os orbitais de KS na determinação do termo de Fock [19]:

$$E_{xx}[\psi] = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma_i, \sigma_j} \sum_{i, j} \int \frac{\psi_i^{\sigma_i*}(\mathbf{r}) \psi_j^{\sigma_j*}(\mathbf{r}') \psi_i^{\sigma_i}(\mathbf{r}') \psi_j^{\sigma_j}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r', \quad (2.52)$$

Podemos notar que essa expressão é um funcional dos orbitais de KS, não podendo ser

determinada explicitamente a dependência funcional exata com a densidade. Apesar da energia de troca poder ser determinada exatamente, muitos funcionais de XC usam aproximações na E_x para deixá-la com a dependência funcional explicitamente dependente da densidade. Isso pode ser justificado porque a diferença entre a energia exata E_{xx} e as obtidas através de aproximações para E_x costumam ser pequenas. Além disso, calcular o termo de troca exatamente tende a ser caro computacionalmente.

Para a energia de correlação, não existe forma funcional analítica utilizando-se os orbitais de KS e tão pouco utilizando-se a densidade eletrônica. Esse termo só pode ser determinado por meio de aproximações.

Ambos os funcionais E_x e E_c devem obedecer a certos limites. O primeiro deles diz respeito ao sinal do funcional. É fácil mostrar que a energia de XC (mais precisamente cada parte separadamente) é sempre negativa (o que estabelece um limite superior). Os demais limites aplicam-se para o caso trivial de um elétron ($N = 1$). Se o sistema tem um único elétron, a energia de troca deve cancelar a contribuição coulombiana e não existe correlação. Por fim, quando estamos avaliando o potencial de XC em um ponto muito distante do sistema, esse potencial tende a se comportar como um potencial coulombiano. Resumindo essas propriedades, temos:

$$\left\{ \begin{array}{l} E_x[n] \leq 0 \\ E_c[n] \leq 0 \\ E_x[n] = -\frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad (N = 1) \\ E_c[n] = 0 \quad (N = 1) \\ \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} = -\frac{1}{r}. \end{array} \right.$$

Existem ainda outras propriedades que os funcionais devem obedecer, como um limite inferior proposto por Lieb e Oxford [20], leis de escala e a energia de troca cancelar o

termo de Hartree quando dois elétrons ocupam o mesmo orbital de KS, mas essas outras propriedades não serão abordadas. Todas essas propriedades devem ser observadas quando se pretende propor um funcional de XC.

Existem atualmente diversas propostas para o funcional E_{xc} . As duas principais são a aproximação da densidade local (LDA) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA). Elas podem ser definidas da seguinte forma:

$$\begin{cases} E_{xc}^{LDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \epsilon_{xc}^{LDA}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow})n(\mathbf{r})d^3r \\ E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \epsilon_{xc}^{GGA}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, |\nabla n_{\uparrow}|, |\nabla n_{\downarrow}|)n(\mathbf{r})d^3r. \end{cases}$$

Como ϵ_{xc}^{LDA} depende apenas da densidade, podemos dizer que E_{xc}^{LDA} é um funcional local, enquanto que E_{xc}^{GGA} é considerado semi-local por depender tanto da densidade quanto do seu gradiente⁵. Normalmente os funcionais de XC são criados ajustando-se os resultados obtidos por métodos mais precisos, por isso existem vários “sabores” de funcionais, dependendo da parametrização adotada. Em particular, para a LDA a parametrização mais usada é a proposta por Ceperley e Alder (CA), enquanto que para a GGA existem diversas parametrizações, sendo que a mais simples (e uma das mais utilizadas) é a proposta por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE).

Em geral, cálculos utilizando-se GGA tendem a ser mais confiáveis que os realizados com LDA. Na tabela (2.1) temos uma pequena comparação entre os erros cometidos por essas duas aproximações [21].

Com isso encerramos a descrição básica para o entendimento da DFT. Falta agora falar sobre como ela é implementada na prática. Nas seções seguintes falaremos sobre temas que normalmente acompanham o estudo de DFT, como o teorema de Hellmann-Feynman, pseudopotenciais e a amostragem de pontos no espaço recíproco. Por fim, falaremos sobre

⁵Existem funcionais semilocais mais complexos que dependem de sucessivas aplicações de ∇ na densidade e/ou dependem dos orbitais de KS explicitamente.

Propriedade	LDA	GGA
E_x	5%	0,5%
E_c	100%	5%
Comprimento de ligação	1% (curto)	1% (longo)
Estrutura	favorece empacotamento	mais correta
Barreira de energia	100% (baixa)	30% (baixa)

Tabela 2.1: Erros típicos dos cálculos de DFT para átomos, moléculas e sólidos utilizando as aproximações LDA e GGA.

o programa utilizado para fazermos os cálculos.

2.5 O teorema de Hellmann-Feynman

O teorema de Hellmann-Feynman relaciona a derivada da energia em relação a um parâmetro com a derivada do hamiltoniano em relação a esse mesmo parâmetro. Esse é um teorema de extrema importância porque muitas propriedades de interesse são obtidas a partir de derivadas da energia, como por exemplo o cálculo de forças sobre os átomos, importante para se determinar a geometria de menor energia.

Sua demonstração é extremamente simples. Para uma função de onda normalizada, temos:

$$E_\lambda = \langle \Psi_\lambda | \hat{\mathcal{H}}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle, \quad (2.53)$$

onde λ representa um parâmetro qualquer. Logo, a derivada da energia pode ser escrita como:

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\langle \Psi_\lambda | \hat{\mathcal{H}}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle \right) \quad (2.54)$$

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle + \langle \frac{\partial \Psi_\lambda}{\partial \lambda} | \hat{\mathcal{H}}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle + \langle \Psi_\lambda | \hat{\mathcal{H}}_\lambda | \frac{\partial \Psi_\lambda}{\partial \lambda} \rangle. \quad (2.55)$$

Como o hamiltoniano é um operador hermitiano, isso nos permite escrever:

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle + E_\lambda \left(\langle \frac{\partial \Psi_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle + \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \Psi_\lambda}{\partial \lambda} \rangle \right). \quad (2.56)$$

O termo entre parênteses é identicamente nulo, já que pode ser escrito como a derivada da norma da função de onda. Sendo assim, podemos escrever:

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle. \quad (2.57)$$

2.5.1 O teorema de Hellmann-Feynman na DFT

Vamos determinar como a energia varia com o parâmetro λ dentro do contexto da DFT. Como mostrado antes, a energia total é a soma da energia eletrônica, dada na equação (2.41), e o potencial de repulsão nuclear. Em símbolos:

$$E_{tot} = T_s[n] + E_H[n] + \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + E_{xc}[n] + V_{nn}. \quad (2.58)$$

Considerando que todos os termos tenham uma dependência com um certo parâmetro λ , a derivada da energia total pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{tot}}{\partial \lambda} = & \int \frac{\partial v_{ext}(\mathbf{r})}{\partial \lambda} n(\mathbf{r})d^3r + \frac{\partial V_{nn}}{\partial \lambda} + \\ & + \frac{\partial T_s[n]}{\partial \lambda} + \frac{\partial E_H[n]}{\partial \lambda} + \int v_{ext}(\mathbf{r}) \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \lambda} d^3r + \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial \lambda}. \end{aligned} \quad (2.59)$$

Com a densidade dada na equação (2.19), temos que a derivada da densidade com relação ao parâmetro λ pode ser escrita da seguinte maneira em termos dos orbitais de KS:

$$\frac{\partial n}{\partial \lambda} = \sum_\sigma \sum_i \left(\frac{\partial \psi_i^{\sigma*}}{\partial \lambda} \psi_i^\sigma + \psi_i^{\sigma*} \frac{\partial \psi_i^\sigma}{\partial \lambda} \right). \quad (2.60)$$

Com a ajuda da equação acima, as derivadas de $T_s[n]$, $E_H[n]$ e $E_{xc}[n]$ podem ser escritas da seguinte maneira:

$$\begin{cases} \frac{\partial T_s[n]}{\partial \lambda} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_i \int \left(\frac{\partial \psi_i^{\sigma*}}{\partial \lambda} \nabla^2 \psi_i^{\sigma} + \psi_i^{\sigma*} \frac{\partial}{\partial \lambda} \nabla^2 \psi_i^{\sigma} \right) d^3 r \\ \frac{\partial E_H[n]}{\partial \lambda} = \sum_{\sigma} \sum_i \int \left(\frac{\partial \psi_i^{\sigma*}}{\partial \lambda} \psi_i^{\sigma} + \psi_i^{\sigma*} \frac{\partial \psi_i^{\sigma}}{\partial \lambda} \right) \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' d^3 r \\ \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial \lambda} = \sum_{\sigma} \sum_i \int \left(\frac{\partial \psi_i^{\sigma*}}{\partial \lambda} \psi_i^{\sigma} + \psi_i^{\sigma*} \frac{\partial \psi_i^{\sigma}}{\partial \lambda} \right) V_{xc} d^3 r. \end{cases} \quad (2.61)$$

Com isso, a derivada da energia total fica

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{tot}}{\partial \lambda} = & \int \frac{\partial v_{ext}(\mathbf{r})}{\partial \lambda} n(\mathbf{r}) d^3 r + \frac{\partial V_{nn}}{\partial \lambda} + \\ & + \sum_{\sigma} \sum_i \int \left(\frac{\partial \psi_i^{\sigma*}}{\partial \lambda} \hat{\mathcal{H}}_{KS} \psi_i^{\sigma} + \psi_i^{\sigma*} \hat{\mathcal{H}}_{KS} \frac{\partial \psi_i^{\sigma}}{\partial \lambda} \right) d^3 r. \end{aligned} \quad (2.62)$$

Somando e subtraindo o termo $\frac{\partial \psi_i^{\sigma*}}{\partial \lambda} \hat{\mathcal{H}}_{KS} \psi_i^{\sigma*}$ no integrando:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{tot}}{\partial \lambda} = & \int \frac{\partial v_{ext}(\mathbf{r})}{\partial \lambda} n(\mathbf{r}) d^3 r + \frac{\partial V_{nn}}{\partial \lambda} + \\ & + \sum_{\sigma} \sum_i \int \left(\frac{\partial \psi_i^{\sigma*}}{\partial \lambda} \hat{\mathcal{H}}_{KS} \psi_i^{\sigma} + \frac{\partial \psi_i^{\sigma}}{\partial \lambda} \hat{\mathcal{H}}_{KS} \psi_i^{\sigma*} \right) d^3 r + \\ & + \sum_{\sigma} \sum_i \int \left(\psi_i^{\sigma*} \hat{\mathcal{H}}_{KS} \frac{\partial \psi_i^{\sigma}}{\partial \lambda} - \frac{\partial \psi_i^{\sigma}}{\partial \lambda} \hat{\mathcal{H}}_{KS} \psi_i^{\sigma*} \right) d^3 r. \end{aligned} \quad (2.63)$$

Essa última integral pode ser convertida em uma integral de superfície utilizando o teorema de Green. Como os orbitais ψ_i^{σ} são de quadrado integrável, essa integral é nula, portanto:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{tot}}{\partial \lambda} = & \int \frac{\partial v_{ext}(\mathbf{r})}{\partial \lambda} n(\mathbf{r}) d^3 r + \frac{\partial V_{nn}}{\partial \lambda} + \\ & + \sum_{\sigma} \sum_i \int \left(\frac{\partial \psi_i^{\sigma*}}{\partial \lambda} \hat{\mathcal{H}}_{KS} \psi_i^{\sigma} + \frac{\partial \psi_i^{\sigma}}{\partial \lambda} \hat{\mathcal{H}}_{KS} \psi_i^{\sigma*} \right) d^3 r. \end{aligned} \quad (2.64)$$

Para deixar o resultado mais elegante, vamos adicionar o seguinte termo identicamente

nulo ao integrando:

$$0 = \varepsilon_i^\sigma \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\int \psi_i^{\sigma*} \psi_i^\sigma d^3r \right) = \int \left(\frac{\partial \psi_i^{\sigma*}}{\partial \lambda} \varepsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma + \frac{\partial \psi_i^\sigma}{\partial \lambda} \varepsilon_i^\sigma \psi_i^{\sigma*} \right) d^3r, \quad (2.65)$$

o que possibilita finalmente escrever a derivada da energia total da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{tot}}{\partial \lambda} = & \int \frac{\partial v_{ext}(\mathbf{r})}{\partial \lambda} n(\mathbf{r}) d^3r + \frac{\partial V_{nn}}{\partial \lambda} + \\ & + \sum_{\sigma} \sum_i \int \left[\frac{\partial \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})}{\partial \lambda} \left(\hat{\mathcal{H}}_{KS} - \varepsilon_i^\sigma \right) \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) + \frac{\partial \psi_i^\sigma(\mathbf{r})}{\partial \lambda} \left(\hat{\mathcal{H}}_{KS} - \varepsilon_i^\sigma \right) \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}) \right] d^3r. \end{aligned} \quad (2.66)$$

Essa última integral torna-se identicamente nula se os orbitais ψ_i^σ forem autofunções de $\hat{\mathcal{H}}_{KS}$. Como os orbitais de KS apenas serão autofunções do hamiltoniano de KS se forem expandidos em uma base infinita de funções, esse termo nunca será exatamente nulo. Para o caso particular onde λ representa uma coordenada nuclear, essa última integral é conhecida como força de Pulay.

Caso a “força” $\mathbf{F}_I = -\nabla_I E_{tot}$ que atua sobre o núcleo I seja nula (ou seu módulo seja inferior a um critério de convergência) para todos os M núcleos, podemos afirmar que o conjunto de coordenadas nucleares $\{\mathbf{R}\}$ nos fornece uma estrutura cuja energia está localizada em um mínimo. Esse é um critério para a convergência de geometrias bastante utilizado em cálculos de DFT.

2.6 Amostragem de pontos no espaço recíproco

A avaliação de algumas quantidades (como energia, contagem de elétrons em bandas, densidade etc) são mais facilmente resolvidas por meio de integrações no espaço recíproco dentro da primeira zona de Brillouin (BZ). Como um contínuo de pontos é inviável, a discretização (amostragem) da BZ se faz necessária, ou seja, as integrações sobre a BZ são

aproximadas para somas sobre alguns pontos. De maneira geral, quanto maior a quantidade de pontos, mais próximo o resultado da soma estará da integral. Porém existem pelo menos três fatores que possibilitam a redução do número de pontos:

- O tamanho da célula unitária: quanto maior for o tamanho da célula no espaço real, menor será no espaço recíproco, dessa forma, sistemas com grandes células unitárias (~ 1 nm) podem ter suas BZ's representadas por poucos pontos.
- A simetria da BZ: podemos definir a zona de Brillouin irreduzível (IBZ), que é a menor porção da BZ suficiente para reproduzir a zona inteira através das operações de simetria. Com isso, todas as propriedades podem ser avaliadas utilizando-se apenas os pontos localizados dentro da IBZ.
- Pontos especiais: existem pontos dentro da BZ que permitem uma maior eficiência na avaliação das propriedades. De maneira geral, os pontos de alta simetria (como o ponto Γ e os localizados no contorno da BZ) devem ser evitados.

A maneira mais utilizada atualmente para se gerar uma amostragem de pontos que descreva a BZ de maneira adequada é através do esquema proposto por Monkhorst e Pack [22]. Para três dimensões, a fórmula que gera a amostragem de pontos é:

$$\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \mathbf{G}_i. \quad (2.67)$$

Onde \mathbf{G}_i são os vetores de rede do espaço recíproco, N_i o número de pontos distribuídos na direção i e $n_i = 1, 2, \dots, N_i$. Algumas das vantagens de se usar esse esquema são:

- Um conjunto uniforme de pontos gerados por meio de uma fórmula bem simples.
- Pode ser aplicado para qualquer sistema.
- Ele evita os pontos de alta simetria (como o ponto Γ).

Para ilustrar a utilização do esquema de Monkhorst-Pack, tomemos como exemplo duas redes bidimensionais: uma quadrada e outra hexagonal, ambas com parâmetro de rede a . Os vetores de rede no espaço recíproco serão:

$$\begin{cases} \mathbf{G}_1^{quad} = \frac{2\pi}{a} \mathbf{e}_x \\ \mathbf{G}_2^{quad} = \frac{2\pi}{a} \mathbf{e}_y \end{cases} \quad \begin{cases} \mathbf{G}_1^{hex} = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y \right) \\ \mathbf{G}_2^{hex} = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \mathbf{e}_x - \mathbf{e}_y \right), \end{cases} \quad (2.68)$$

Para as duas redes, vamos criar uma amostragem de 4×4 pontos, ou seja, $N_1 = N_2 = 4$. Com isso, temos:

$$\begin{cases} \mathbf{k}_{n_1, n_2}^{quad} = \frac{\pi}{a} \left(\frac{2n_1 - 5}{4} \mathbf{e}_x + \frac{2n_2 - 5}{4} \mathbf{e}_y \right) \\ \mathbf{k}_{n_1, n_2}^{hex} = \frac{\pi}{a} \left(\frac{n_1 + n_2 - 5}{2\sqrt{3}} \mathbf{e}_x + \frac{n_1 - n_2}{2} \mathbf{e}_y \right), \end{cases} \quad (2.69)$$

com n_1, n_2 variando de 1 até 4. As posições dos pontos dentro das BZ's podem ser vistas na figura (2.6).

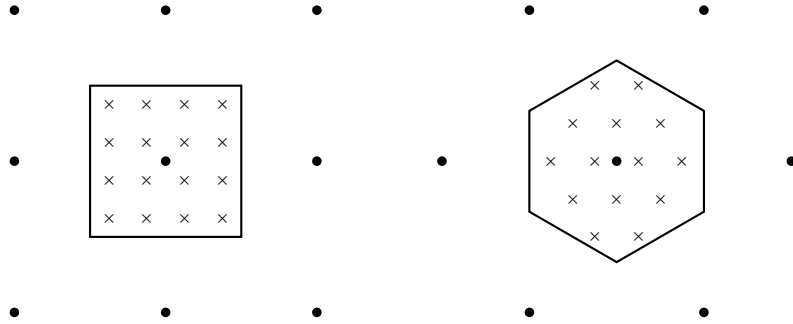


Figura 2.6: Distribuição de 4×4 pontos \mathbf{k} nas zonas de Brillouin de uma rede quadrada (esquerda) e hexagonal (direita). O contorno das zonas para cada rede está destacado. Os círculos pretos representam os pontos da rede recíproca, as cruces representam os pontos gerados pelo esquema de Monkhorst-Pack.

Podemos notar que em ambos os casos o ponto Γ e os pontos localizados no contorno da zona não entraram na amostragem. Para a rede quadrada, todos os 16 pontos ficaram contidos no interior da primeira zona, enquanto que para a rede hexagonal dois pontos ficaram fora do contorno da zona (não mostrados).

2.7 Pseudopotenciais

A maioria dos processos relevantes em sistemas atômicos (ligações, transferências de carga, desemparelhamento de *spin*, espalhamento etc.) são realizados pelo elétrons que estão mais afastados do núcleo, ou seja, os elétrons de valência. Os elétrons mais internos na estrutura atômica (elétrons de caroço) não participam desses processos por estarem “protegidos” pelos elétrons de valência e por requisitarem muito mais energia para serem expelidos do átomo. Com isso, podemos diminuir (consideravelmente para alguns átomos) a quantidade de elétrons avaliados simplesmente levando-se em conta apenas os elétrons de valência enquanto que os de caroço formariam com o núcleo uma única estrutura.

Para descrever esse método [16], primeiramente vamos escrever a equação de KS para o elétron i com *spin* σ da seguinte forma:

$$\hat{\mathcal{H}}_{KS}^{\sigma} |\psi_i^{\sigma}\rangle = \varepsilon_i^{\sigma} |\psi_i^{\sigma}\rangle. \quad (2.70)$$

Nas próximas linhas vamos omitir os índices i (partícula) e σ (*spin*) para não carregar muita notação. Retornaremos com os índices apenas no resultado final. Podemos expandir o orbital $|\psi\rangle$ da seguinte maneira:

$$|\psi\rangle = (1 - \hat{\mathcal{P}}) \sum_{\alpha} C_{\alpha} |\alpha\rangle, \quad (2.71)$$

onde $\{|\alpha\rangle\}$ é uma base (completa) qualquer. O operador $\hat{\mathcal{P}}$ tem a seguinte definição:

$$\hat{\mathcal{P}} = \sum_c |c\rangle \langle c|, \quad (2.72)$$

onde $|c\rangle$ é um estado de caroço e a soma varre todos os estados de caroço. Com essa definição, o operador $\hat{\mathcal{P}}$ é a projeção sobre os estados de caroço.

Substituindo a equação (2.71) em (2.70), encontramos:

$$\sum_\alpha C_\alpha \left[\hat{\mathcal{H}}_{KS}(1 - \hat{\mathcal{P}}) |\alpha\rangle \right] = \sum_\alpha C_\alpha \left[\varepsilon(1 - \hat{\mathcal{P}}) |\alpha\rangle \right]. \quad (2.73)$$

Essa igualdade só será válida se os termos dentro de cada colchete forem iguais:

$$\hat{\mathcal{H}}_{KS}(1 - \hat{\mathcal{P}}) |\alpha\rangle = \varepsilon(1 - \hat{\mathcal{P}}) |\alpha\rangle. \quad (2.74)$$

Utilizando a definição de $\hat{\mathcal{P}}$ e lembrando que os estados de caroço também são autoestados do hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_{KS}$ encontramos:

$$\hat{\mathcal{H}}_{KS} |\alpha\rangle + \left[\sum_c (\varepsilon - \varepsilon_c) |c\rangle \langle c| \right] |\alpha\rangle = \varepsilon |\alpha\rangle, \quad (2.75)$$

sendo ε_c o autovalor do estado de caroço $|c\rangle$. O termo entre colchetes é um operador que atua como potencial repulsivo⁶. Vamos indicar esse operador por \hat{V}_R :

$$\hat{V}_R = \sum_c (\varepsilon - \varepsilon_c) |c\rangle \langle c|, \quad (2.76)$$

o que nos permite escrever:

$$\left(\hat{\mathcal{H}}_{KS} + \hat{V}_R \right) |\alpha\rangle = \varepsilon |\alpha\rangle. \quad (2.77)$$

⁶Como $\varepsilon > \varepsilon_c$, já que os estados de caroço são mais profundos em energia, esse termo é sempre positivo. Tendo portanto características de potencial repulsivo.

Explicitando o hamiltoniano, multiplicando toda a equação por C_α e somando sobre todos os α 's, podemos reescrever essa equação da seguinte maneira:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{KS} + \hat{V}_R\right) \sum_{\alpha} C_{\alpha} |\alpha\rangle = \varepsilon \sum_{\alpha} C_{\alpha} |\alpha\rangle, \quad (2.78)$$

ou, de maneira mais compacta (retornando agora com os índices i e σ):

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{ps}^{\sigma}\right) |\psi_{ps}^{\sigma i}\rangle = \varepsilon_i^{\sigma} |\psi_{ps}^{\sigma i}\rangle, \quad (2.79)$$

onde $\hat{V}_{ps}^{\sigma} = \hat{V}_{KS}^{\sigma} + \hat{V}_R^{\sigma}$ é o (operador) pseudopotencial e $|\psi_{ps}^{\sigma i}\rangle$ o pseudo-orbital definido a partir dos autokets de KS da seguinte maneira (ver equação (2.71)):

$$|\psi_i^{\sigma}\rangle = (1 - \hat{\mathcal{P}}) |\psi_{ps}^{\sigma i}\rangle. \quad (2.80)$$

Podemos notar que a equação (2.79) possui os mesmos autovalores da equação de KS original, dada em (2.70), ou seja, o método do pseudopotencial mantém os autovalores originais da equação de KS. A escolha do pseudopotencial pode ser feita para que o pseudo-orbital se comporte de maneira suave na região do caroço, facilitando sua descrição.

Como os elétrons de caroço foram “incorporados” ao núcleo, é de se esperar que a carga “sentida” pelos elétrons de valência diminua. A diferença entre a carga verdadeira (avaliada com os orbitais de KS) e a pseudocarga (avaliada com os pseudo-orbitais) na região do caroço é chamada carga de depleção. Para avaliá-la, partamos da equação de KS:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi + V_{KS}\psi = \varepsilon\psi, \quad (2.81)$$

sendo que os índices i e σ foram omitidos como antes. Vamos derivar essa equação com

relação ao autovalor:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\frac{\partial\psi}{\partial\varepsilon} + \frac{\partial V_{KS}}{\partial\varepsilon}\psi + V_{KS}\frac{\partial\psi}{\partial\varepsilon} = \psi + \varepsilon\frac{\partial\psi}{\partial\varepsilon}. \quad (2.82)$$

Multiplicando toda a equação por ψ^* e integrando apenas na região do caroço, encontramos:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2}\int_{v_c}\psi^*\nabla^2\frac{\partial\psi}{\partial\varepsilon}dv_c + \int_{v_c}\psi^*\frac{\partial V_{KS}}{\partial\varepsilon}\psi dv_c + \int_{v_c}\psi^*V_{KS}\frac{\partial\psi}{\partial\varepsilon}dv_c = \\ = \int_{v_c}\psi^*\psi dv_c + \varepsilon\int_{v_c}\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial\varepsilon}dv_c. \end{aligned} \quad (2.83)$$

Podemos manipular o terceiro termo do lado esquerdo da igualdade tomando o complexo conjugado da equação de KS, ou seja, $\psi^*V_{KS} = V_{KS}\psi^* = (-\frac{1}{2}\nabla^2 + \varepsilon)\psi^*$, o que nos permite escrever

$$-\frac{1}{2}\int_{v_c}\left(\psi^*\nabla^2\frac{\partial\psi}{\partial\varepsilon} - \nabla^2\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial\varepsilon}\right)dv_c + \int_{v_c}\psi^*\frac{\partial V_{KS}}{\partial\varepsilon}\psi dv_c = \int_{v_c}\psi^*\psi dv_c. \quad (2.84)$$

Com o teorema de Green, podemos transformar a primeira integração em uma integral de superfície:

$$-\frac{1}{2}\oint_{S_c}\left(\psi^*\nabla\frac{\partial\psi}{\partial\varepsilon} - \nabla\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial\varepsilon}\right)\cdot d\mathbf{S}_c + \int_{v_c}\psi^*\frac{\partial V_{KS}}{\partial\varepsilon}\psi dv_c = \int_{v_c}\psi^*\psi dv_c. \quad (2.85)$$

Como as equações (2.70) e (2.79) são completamente análogas, o mesmo procedimento pode ser aplicado na equação para o pseudopotencial. Como resultado, basta trocar V_{KS} por $V_{ps} = V_{KS} + V_R$ e ψ por ψ_{ps} . Fazendo isso, encontramos:

$$-\frac{1}{2}\oint_{S_c}\left(\psi_{ps}^{\sigma i*}\nabla\frac{\partial\psi_{ps}^{\sigma i}}{\partial\varepsilon_i^\sigma} - \nabla\psi_{ps}^{\sigma i*}\frac{\partial\psi_{ps}^{\sigma i}}{\partial\varepsilon_i^\sigma}\right)\cdot d\mathbf{S}_c + \int_{v_c}\psi_{ps}^{\sigma i*}\frac{\partial V_{ps}^\sigma}{\partial\varepsilon_i^\sigma}\psi_{ps}^{\sigma i}dv_c = \int_{v_c}\psi_{ps}^{\sigma i*}\psi_{ps}^{\sigma i}dv_c. \quad (2.86)$$

De acordo com a definição de carga de depleção Z_d dada acima, podemos escrever:

$$Z_d = \sum_{\sigma} \sum_i \int_{v_c} |\psi_i^{\sigma}|^2 dv_c - \sum_{\sigma} \sum_i \int_{v_c} |\psi_{ps}^{\sigma i}|^2 dv_c. \quad (2.87)$$

Com o auxílio das equações (2.85) e (2.86) e lembrando que as integrais de superfície se cancelam porque estão sendo avaliadas no contorno do caroço, onde começa a igualdade entre o orbital e o pseudo-orbital, temos finalmente que

$$Z_d = - \sum_{\sigma} \sum_i \int_{v_c} \frac{\partial V_R^{\sigma}}{\partial \varepsilon_i^{\sigma}} |\psi_{ps}^{\sigma i}|^2 dv_c, \quad (2.88)$$

que é negativa, indicando que a carga no caroço diminui.

2.7.1 Pseudopotenciais de norma conservada

Como o próprio nome diz, os pseudopotenciais de norma conservada produzem pseudo-orbitais que possuem a mesma norma que os orbitais “corretos”, ou seja, calculados utilizando todos os elétrons (AE). Mas essa não é a única característica deles. Tais pseudopotenciais devem obedecer a quatro condições:

- Os autovalores obtidos usando-se os pseudopotenciais devem ser idênticos aos autovalores originais.
- Os pseudo-orbitais devem ser idênticos aos orbitais AE para $r \geq r_c$.
- As integrais da pseudodensidade de carga e da densidade AE devem ter o mesmo valor quando integradas de 0 a r com $r \geq r_c$.
- A derivada logarítmica do pseudo-orbital deve coincidir com a derivada logarítmica do orbital AE para $r \geq r_c$.

Vamos agora descrever em linhas gerais o procedimento para se obter o pseudopotencial. Estamos interessados em descrever um átomo livre na ausência de campos externos. Com isso, o problema passa a ter simetria esférica, sendo portanto necessário analisarmos apenas a parte radial da equação de KS:

$$\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{ps}^l(r) \right] \psi_{ps}^l(r) = \varepsilon \psi_{ps}^l(r), \quad (2.89)$$

com l sendo o número quântico angular e $\psi_{ps}^l(r)$ a parte radial do pseudo-orbital. Com a conhecida substituição $P_l(r) = r\psi_{ps}^l(r)$, podemos escrever a equação acima como

$$-\frac{1}{2}P_l''(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2}P_l(r) + V_{ps}^l(r)P_l(r) = \varepsilon P_l(r). \quad (2.90)$$

Isolando o pseudopotencial no segundo membro, temos:

$$V_{ps}^l(r) = \varepsilon - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2} \frac{P_l''(r)}{P_l(r)}. \quad (2.91)$$

Com isso, podemos definir a forma dos pseudo-orbitais de maneira que eles obedeçam aos critérios listados anteriormente. Normalmente para a região de caroço o pseudo-orbital tem a forma de uma exponencial de um polinômio, onde os coeficientes desse polinômio são ajustados para, além de cumprirem com as exigências para o pseudo-orbital, terem continuidade na primeira e segunda derivadas. Como ilustração dessas propriedades, podemos observar a figura (2.7), onde nota-se claramente a eliminação da complexidade da forma do pseudo-orbital ψ_{ps} na região do caroço ($r \leq r_c$) quando comparado com o orbital AE ψ_{ae} , assim como a concordância entre ψ_{ae} e ψ_{ps} para $r \geq r_c$. As mesmas características são observadas para o pseudopotencial V_{ps} e o potencial coulombiano.

Essa forma para os pseudopotenciais é uma forma local, que apresenta algumas dificuldades para a avaliação. Uma maneira de contornar esse problema é escrevendo os

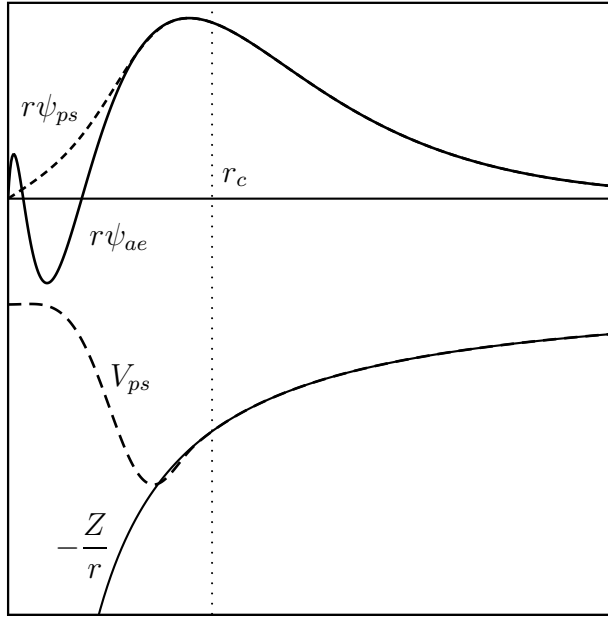


Figura 2.7: Comparação entre o pseudo-orbital ψ_{ps} e os orbitais AE ψ_{ae} e entre o pseudo-potencial V_{ps} e o potencial coulombiano.

pseudopotenciais em uma forma não-local, como será brevemente descrito a seguir.

2.7.2 Pseudopotenciais não locais

O uso de pseudopotenciais permite que a pseudodensidade de carga seja expandida suavemente na região do caroço, como pode ser verificado na figura (2.7). Pseudopotenciais não-locais permitem a avaliação mais simples de integrais porque, nessa forma, as integrais de produtos podem ser avaliadas como produtos de integrais. A transformação para a forma não-local mais empregada é a proposta por Kleinman e Bylander (KB) [23], que escrevem o pseudopotencial como sendo:

$$\hat{V}_{ps} = V^{local}(r) + \hat{V}^{KB}, \quad (2.92)$$

onde $V^{local}(r)$ é a parte local (arbitrária) do pseudopotencial e \hat{V}^{KB} é o projetor de KB definido da seguinte forma:

$$\hat{V}^{KB} = \sum_{l=0}^{l_{max}^{KB}} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=1}^{N_l^{KB}} |\chi_{lmn}^{KB}\rangle v_{ln}^{KB} \langle \chi_{lmn}^{KB}|, \quad (2.93)$$

onde

$$v_{ln}^{KB} = \langle \varphi_{ln} | \delta V_l(r) | \varphi_{ln} \rangle \quad (2.94)$$

$$\delta V_l(r) = V_l(r) - V^{local}(r) \quad (2.95)$$

$$\chi_{lmn}^{KB}(\mathbf{r}) = \chi_{ln}^{KB}(r) Y_{lm} \quad (2.96)$$

$$\chi_{ln}^{KB}(r) = \delta V_l(r) \varphi_{ln}(r), \quad (2.97)$$

sendo Y_{lm} um harmônico esférico e N_l^{KB} o número de projetores. As funções φ_{ln} são obtidas seguindo-se o esquema de ortogonalização proposto por Blöchl [24]:

$$\varphi_{ln}(r) = \psi_{ln}(r) - \sum_{n'=1}^{n-1} \varphi_{ln'}(r) \frac{\langle \varphi_{ln'} | \delta V_l(r) | \psi_{ln} \rangle}{\langle \varphi_{ln'} | \delta V_l(r) | \varphi_{ln'} \rangle}, \quad (2.98)$$

onde os ψ_{ln} 's são soluções da equação radial de KS para o pseudopotencial semilocal, como mostrada na equação (2.89).

A parte local do pseudopotencial, $V^{local}(r)$ deve se juntar ao pseudopotencial semilocal $V_l(r)$ que é construído de forma que fique idêntico ao potencial AE para a região $r \geq r_c$ fora do caroço, como mostrado anteriormente, ou seja $\delta V_l(r) = 0$ para $r \geq r_c$.

2.8 O SIESTA

O SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [14] é um programa baseado na DFT para cálculos de estrutura eletrônica. Atualmente é um

dos códigos mais conhecidos e utilizados por grupos de pesquisa no mundo todo. Algumas das características gerais do SIESTA podem ser listadas:

- As aproximações para o funcional de XC podem ser a LDA ou a GGA.
- Usa pseudopotenciais não-locais de norma conservada.
- Base de funções localizadas formada por combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) de alcance finito.

Sobre o primeiro item, o SIESTA possibilita a escolha de vários funcionais de XC, em particular, um dos mais empregados para a GGA é o que utiliza a parametrização PBE [25]. O segundo e terceiro itens serão abordados nas duas próximas subseções. A última subseção consta de um breve comentário sobre o hamiltoniano utilizado pelo SIESTA.

2.8.1 As bases de orbitais atômicos

Bases localizadas possibilitam ao SIESTA calcular os elementos de matriz do hamiltoniano de KS com um custo computacional que escala linearmente com o tamanho do sistema ($\mathcal{O}(N)$). Isso representa uma grande vantagem tanto em termos de tempo de cálculo quanto em uso de recursos computacionais (memória e processador). Outros métodos de cálculo de estrutura eletrônica costumam escalar com $\mathcal{O}(N^3)$ ou até superior.

Outra vantagem do uso de LCAO's é a diminuição da quantidade de termos que precisam ser avaliados. Como as funções de base são exatamente nulas além de um certo raio de corte, as propriedades avaliadas nessa região não precisam ser computadas, ou seja, termos que seriam pequenos são automaticamente desprezados. Em códigos onde não há um conjunto de bases localizadas, como por exemplo conjuntos de bases formadas por ondas planas, a região longe dos átomos é sempre levada em conta. Em vias práticas, isto quer dizer que o vácuo é mais barato usando bases LCAO do que em outros tipos de bases de funções.

As bases de funções utilizadas pelo SIESTA [14] consistem de um produto entre uma função radial numérica e um harmônico esférico. Sendo assim, para um átomo I localizado na coordenada \mathbf{R}_I , temos

$$\phi_I^{nlm}(\mathbf{r}) = \phi_I^{nl}(r_I)Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_I), \quad (2.99)$$

onde $\mathbf{r}_I = \mathbf{r} - \mathbf{R}_I$, $r = |\mathbf{r}|$ e $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/r$. Em geral, existem vários orbitais (indexados pelo número quântico n) com a mesma dependência angular l , mas com uma dependência radial diferente, o que é convencionalmente chamado de base “múltipla- ζ ”.

Para a base mínima, *single- ζ* (SZ), as bases são autofunções numéricas $\phi_l(r)$ do pseudopotencial $V_l(r)$ (ver equação (2.89)) cujo autovalor é uma energia $\varepsilon_l + \delta\varepsilon_l$ escolhida de forma que o primeiro nodo ocorra em um certo raio de corte r_l^c :

$$\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) \right] \phi_l(r) = (\varepsilon_l + \delta\varepsilon_l) \phi_l(r), \quad (2.100)$$

com $\phi_l(r_l^c) = 0$. Os índices n e I foram omitidos para simplificar a notação.

Para determinar as demais ζ 's, o SIESTA adota o seguinte esquema: a segunda ζ , $\phi_l^{2\zeta}(r)$, também conhecida como dupla- ζ (DZ), é a diferença entre a primeira ζ e uma função auxiliar que tem a mesma forma da SZ $\phi_l^{1\zeta}(r)$ a partir de um certo “raio de *split*” r_l^s . Dentro do raio de *split* essa função auxiliar assume uma forma polinomial, ou seja, a função $\phi_l^{2\zeta}(r)$ é construída da seguinte forma:

$$\phi_l^{2\zeta}(r) = \begin{cases} \phi_l^{1\zeta}(r) - r^l(a_l - b_l r^2) & r < r_l^s \\ 0 & r \geq r_l^s, \end{cases} \quad (2.101)$$

onde a_l e b_l são determinados pela condição de continuidade da função e da primeira derivada. Para determinar um valor comum para esse raio de *split*, a norma de $\phi_l^{1\zeta}(r)$ foi estabelecida empiricamente em 0,15 para $r > r_l^c$ [14], ou seja, o raio de *split* r_l^s é

determinado para cada ζ a partir da seguinte equação:

$$4\pi \int_{r_l^c}^{\infty} |\phi_l^{1\zeta}(r)|^2 r^2 dr = 0,15. \quad (2.102)$$

Para melhorar a qualidade da base, podemos aumentar o número de funções usando orbitais de polarização para levar em conta as deformações induzidas pela formação de ligações químicas. Para incluir esses orbitais, vamos considerar a base descrita na equação (2.99):

$$\phi^{nlm}(\mathbf{r}) = \phi^{nl}(r_I) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (2.103)$$

Sabemos que nessa base existem termos até l , não havendo termos com $l+1$. Para polarizar o sistema, podemos perturbá-lo com a aplicação de um pequeno campo elétrico \mathcal{E} na direção z . Com isso, aplicando teoria de perturbação de primeira ordem na equação de KS temos:

$$(\hat{\mathcal{H}} - \varepsilon)\delta\phi(\mathbf{r}) = -(\delta\hat{\mathcal{H}} - \delta\varepsilon)\phi(\mathbf{r}), \quad (2.104)$$

onde foram omitidos vários índices para simplificar a notação. Na equação acima, $\delta\hat{\mathcal{H}} = \mathcal{E}z$. Vamos analisar cada termo separadamente. O mais simples de todos é a variação do autovalor:

$$\delta\varepsilon = \langle \phi | \delta\hat{\mathcal{H}} | \phi \rangle = 0 \quad (2.105)$$

porque a perturbação é uma função ímpar. Analisando o termo $\delta\hat{\mathcal{H}}\phi_{nlm}(\mathbf{r})$:

$$\delta\hat{\mathcal{H}}\phi_{nlm}(\mathbf{r}) = (\mathcal{E}r \cos\theta) (\phi_l(r) Y_{lm}) \quad (2.106)$$

$$= \mathcal{E}r\phi_l(r) (c_{l-1}Y_{l-1,m} + c_{l+1}Y_{l+1,m}), \quad (2.107)$$

onde essa última equação foi obtida usando as regras de recorrência para os harmônicos esféricos. É de se esperar portanto que a variação $\delta\phi$ também tenha a mesma dependência

que a equação anterior:

$$\delta\phi_{lm}(\mathbf{r}) = \varphi_{l-1}(r)Y_{l-1,m} + \varphi_{l+1}(r)Y_{l+1,m}. \quad (2.108)$$

Como já existem orbitais com $l-1$ na base, apenas os termos $l+1$ serão usados para compor os orbitais de polarização. Substituindo os dois últimos resultados na equação (2.104), multiplicando por $Y_{l+1,m}^*$ e integrando nas coordenadas angulares, encontramos a seguinte equação:

$$\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{(l+1)(l+2)}{2r^2} + V_l(r) - \varepsilon_l \right] \varphi_{l+1}(r) = -r\phi_l(r), \quad (2.109)$$

onde os fatores \mathcal{E} e c_{l+1} foram suprimidos já que influenciariam apenas na normalização de φ_{l+1} . Por fim, podemos então escrever os orbitais de polarização da seguinte forma:

$$\phi_{l+1}(\mathbf{r}) = \varphi_{l+1}(r)Y_{l+1,m}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (2.110)$$

com $\varphi_{l+1}(r)$ previamente normalizado. Isso quer dizer que, por exemplo, as funções que descrevem os orbitais tipo s ($l = 0$) tem como polarização funções que descrevem os orbitais tipo p ($l = 1$), ou seja, a base de funções que descrevem os orbitais tipo s podem ser aumentadas utilizando-se funções que descrevem orbitais tipo p e assim por diante. Essas bases aumentadas descrevem melhor a hibridização sofrida pelos orbitais atômicos exatamente por carregarem características dos dois orbitais.

Com esse procedimento pode-se aumentar a base até que uma certa precisão nos resultados seja alcançada. Na maioria dos sistemas, a base DZ aumentada com as funções de polarização (DZP) fornece resultados com boa precisão. Por apresentar a melhor relação custo-benefício em termos de uso de recursos computacionais e precisão nos resultados, esta é a base padrão do SIESTA.

2.8.2 O hamiltoniano eletrônico do SIESTA

Dentro da aproximação de pseudopotencial não-local, o hamiltoniano de KS pode ser escrito como:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \sum_I V_I^{local}(\mathbf{r}) + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}). \quad (2.111)$$

O SIESTA faz algumas pequenas manipulações nesse hamiltoniano para eliminar o termo de longo alcance $V^{local}(\mathbf{r}) = \sum_I V_I^{local}(\mathbf{r})$. Vamos acrescentar e retirar o termo $V^{átomo} = \sum_I V_I^{átomo}$ que é um potencial local criado por uma densidade de carga $n^{átomo} = \sum_I n_I^{átomo}$ construída populando-se as funções de base de maneira apropriada:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + \sum_I [V_I^{local}(\mathbf{r}) + V_I^{átomo}(\mathbf{r})] + V_H(\mathbf{r}) - \sum_I V_I^{átomo}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}). \quad (2.112)$$

Vamos definir o potencial de átomo neutro (NA) $V^{NA}(\mathbf{r})$ e o potencial $\delta V_H(\mathbf{r})$ como:

$$\begin{cases} V^{NA}(\mathbf{r}) = & V^{local}(\mathbf{r}) + V^{átomo}(\mathbf{r}) \\ \delta V_H(\mathbf{r}) = & V_H(\mathbf{r}) - V^{átomo}(\mathbf{r}). \end{cases} \quad (2.113)$$

Como V_H é gerado a partir de n através da equação de Poisson da mesma forma que $V^{átomo}$ e $n^{átomo}$, então podemos definir uma densidade $\delta n(\mathbf{r})$ como sendo a diferença entre a densidade eletrônica autoconsistente $n(\mathbf{r})$ e $n^{átomo}$:

$$\delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - \sum_I n_I^{átomo}. \quad (2.114)$$

Dessa forma, as avaliações na densidade eletrônica serão feitas em δn , com $n^{átomo}$ funcionando como uma densidade de referência. Com isso, podemos escrever o hamiltoniano

eletrônico avaliado pelo SIESTA da seguinte maneira:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + \sum_I V_I^{NA}(\mathbf{r}) + \delta V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}). \quad (2.115)$$

Com isso temos o hamiltoniano que é avaliado pelo SIESTA onde cada termo é computado de maneira que o custo computacional é proporcional ao número de átomos, como mencionado anteriormente.

Outro ponto importante é que o SIESTA é capaz de fazer os cálculos para as densidades de *spin up* e *spin down* separadamente, o que permite descrever o magnetismo.

Capítulo 3

Nanofios encapsulados por nanotubos de carbono

*“Eu fico ali sonhando acordado, juntando
o antes, o agora e o depois”*

Caetano Veloso (Peninha) - Sozinho

3.1 O encapsulamento de nanofios de níquel

3.1.1 Introdução

Fios monoatômicos lineares formados por metais de transição são, em sua maioria, instáveis na forma livre [26]. Para que haja uma estabilidade, esses fios devem ser mantidos dentro de ambientes tubulares [26–28] a fim de impedir que os átomos saiam da formação em linha e para protegê-los contra oxidação. Nanotubos de carbono oferecem, dessa forma, um ambiente propício para a formação e o crescimento estável de tais fios. De fato, trabalhos experimentais recentes [29–31] mostraram que é possível sintetizar cadeias lineares estáveis de metais encapsuladas em CNTs. Para exemplificar o processo de síntese, falaremos um pouco sobre a produção de fios de molibdênio encapsulados por CNTs. Para a produção

dos CNTs utilizados no experimento, a técnica utilizada foi a deposição de vapor químico utilizando ferro como catalizador. O processo de purificação, que consistia no aquecimento das amostras a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ por uma hora, eliminou CNTs de parede simples e de múltiplas camadas que apresentavam defeitos, deixando apenas CNTs de parede dupla (DWCNTs). Essa purificação também serviu para abrir as entradas dos CNTs [29; 30]. Para o preparo dos fios de molibdênio encapsulados, o procedimento experimental consistiu de tratar os DWCNTs com heptamolibdato tetra hidratado em uma solução de ácido clorídrico a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas seguido de uma aquecimento a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos. Esses processos levaram à produção de nanofios de molibdênio encapsulados por DWCNTs, como é mostrado, por exemplo, pela imagem de microscopia de transmissão eletrônica na figura 3.1. As técnicas de caracterização [29] sugeriram que o preenchimento se dava em CNTs com diâmetros internos na faixa $0,6 - 1,0\text{ nm}$. Além disso, o mesmo protocolo podia ser usado para o encapsulamento de diversos outros metais.

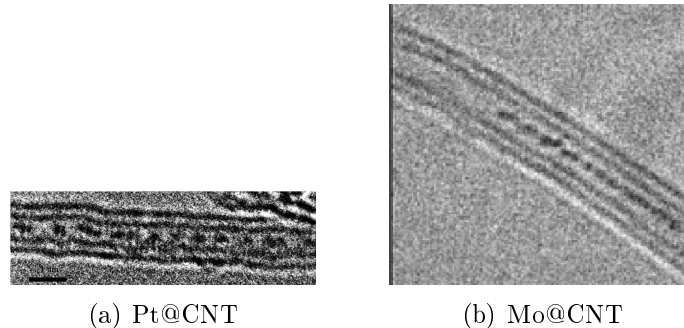


Figura 3.1: Imagens de microscopia de transmissão eletrônica de uma cadeia de átomos de platina e uma cadeia de átomos de molibdênio encapsuladas por um nanotubo.

Uma vez encontrados os fios lineares encapsulados, quais seriam as mudanças nas propriedades do sistema se o mesmo fosse submetido a uma pressão radial? Algumas das questões que essa pergunta levanta são: o tubo preenchido com um fio seria mais ou menos propenso a deformações? Haveria alguma transferência de carga? O sistema poderia sofrer uma “mudança de fase” e encontrar uma geometria metaestável com uma configuração

achatada? Como as propriedades magnéticas de um fio se alterariam com o achatamento do CNT?

Para responder a essas perguntas, propomos a investigação das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de fios lineares de níquel encapsulados por CNTs tanto com a seção reta transversal circular quanto achatada. Esse estudo será realizado utilizando-se métodos de primeiros princípios aplicando-se a DFT. Na próxima subseção será apresentada a metodologia utilizada, seguida pelos principais resultados obtidos.

3.1.2 Metodologia aplicada

Antes de mais nada, devemos observar a comensurabilidade entre o parâmetro de rede do CNT e o comprimento de ligação do metal que vai formar o fio dentro do tubo, ou seja, o parâmetro de rede do tubo deve ter um valor próximo ao do comprimento de ligação do metal. Isso deve ser levado em conta para evitar que o metal ou o tubo fiquem muito estendidos ou comprimidos com relação à sua forma livre, o que levaria a resultados errôneos. Exemplificaremos a ideia aqui com o primeiro modelo que adotamos para o fio (cadeia monoatômica), e discutiremos os demais posteriormente. Os CNTs *armchair* possuem um parâmetro de rede de 2,49 Å, enquanto que os *zigzag* possuem um parâmetro de rede de 4,31 Å. O comprimento do fio livre linear de níquel é de 2,14 Å. Fazendo uma comparação entre esses valores, temos que o parâmetro de rede do tubo *armchair* é cerca de 16% maior que o comprimento de ligação Ni-Ni, enquanto que para o tubo *zigzag* a diferença cai para menos de 1% (se dobrarmos a célula unitária do fio). Com isso, o tubo *zigzag* é o mais indicado para o estudo. O tubo adotado para realizarmos os cálculos foi o (8,0), cujo diâmetro é de aproximadamente 6,43 Å.

A distribuição de pontos k da primeira zona de Brillouin deve ser feita levando-se em consideração o fato dos sistemas serem periódicos em apenas uma direção. Para tanto, foi utilizado o esquema MP [22] para a distribuição de pontos k dentro da primeira BZ. No

total foram utilizados 51 pontos k .

Todos os sistemas foram relaxados até que as forças estivessem inferiores a $0,04 \text{ eV}/\text{Å}$. A base de funções utilizada foi a DZP. Quanto ao potencial de troca-correlação, foi utilizado o GGA com a parametrização PBE [25]. O sistema foi isolado de suas imagens periódicas por uma distância superior a 10 Å . Para estudarmos o fio deslocado com relação ao eixo do tubo, variamos a posição do fio e deixamos o sistema relaxar sob as mesmas circunstâncias anteriores (critério de força, base e funcional de XC).

Para realizarmos o achatamento radial do CNT, criamos vínculos nas posições de alguns dos átomos de carbono para que elas tivessem uma de suas coordenadas fixa e pertencessem a um determinado plano paralelo ao eixo do tubo. Quanto aos demais átomos de carbono, eles foram dispostos em uma superfície cilíndrica. As seções retas do CNT achatado ficam dessa forma descritas como duas retas paralelas conectadas por dois semicírculos, sendo que o perímetro das duas seções foi mantido constante. Para ilustrar esse modelo em comparação com o tubo perfeito, temos a figura 3.2.

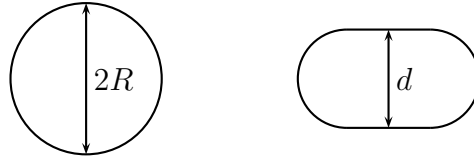


Figura 3.2: Formas da seção reta transversal para o nanotubo perfeito (esquerda) e o modelo adotado para simular o achatamento radial do nanotubo (direita).

Com base no raio do tubo perfeito R e a distância entre as linhas retas d , mostradas da figura 3.2, podemos definir o parâmetro η , que mede o grau de achatamento do CNT, da seguinte maneira:

$$\eta = 1 - \frac{d}{2R}. \quad (3.1)$$

Dessa forma simulamos a ação de uma ponta de um microscópio de força atômica comprimindo o CNT. Esse mesmo modelo foi empregado para se investigar mudanças nas

propriedades eletrônicas de CNTs [32] e, mais recentemente, em nanotubos de nitreto de boro [33]. A qualidade desse modelo para compressão pode ser verificada pelas observações experimentais [34] que confirmam os resultados teóricos [32; 35–38].

3.1.3 Primeiro modelo: a cadeia monoatômica

Propriedades estruturais

Em nosso primeiro modelo, consideramos cadeias monoatômicas de Ni encapsuladas em um CNT(8,0), como pode ser visto nas geometrias relaxadas apresentadas na figura 3.3. Tanto para o fio concêntrico como para o deslocado, os átomos de níquel permaneceram alinhados com o eixo do tubo. Quanto à geometria de menor energia, os cálculos indicaram que aquela mais próxima da parede do nanotubo é a mais estável. A tabela 3.1 mostra as diferenças entre as energias das três configurações geradas pelos cálculos, tomando o fio concêntrico como referência.

x (Å)	Δ Energia (eV)
0,00	0,00
1,20	-0,47
1,64	-0,62

Tabela 3.1: Diferenças entre as energias das geometrias para o fio de Ni encapsulado por um nanotubo (8,0) perfeito. A posição x indica o quanto o fio está deslocado do centro do tubo.

As geometrias para as três posições do fio resultantes dos cálculos podem ser vistas na figura 3.3. Podemos verificar que para o fio concêntrico, mostrado na figura 3.3(a), o tubo não sofre nenhuma deformação e não há a formação de ligações entre Ni e C, sendo esta a geometria de maior energia. Para o caso onde o fio está a 1,20 Å do centro, mostrado na figura 3.3(b), o tubo também praticamente não sofre deformações porém já ocorre a formação de ligações entre níquel e carbono. Por fim, na figura 3.3(c), que é a geometria

de menor energia, o tubo se encontra deformado e há a formação de várias ligações entre o metal e o tubo.

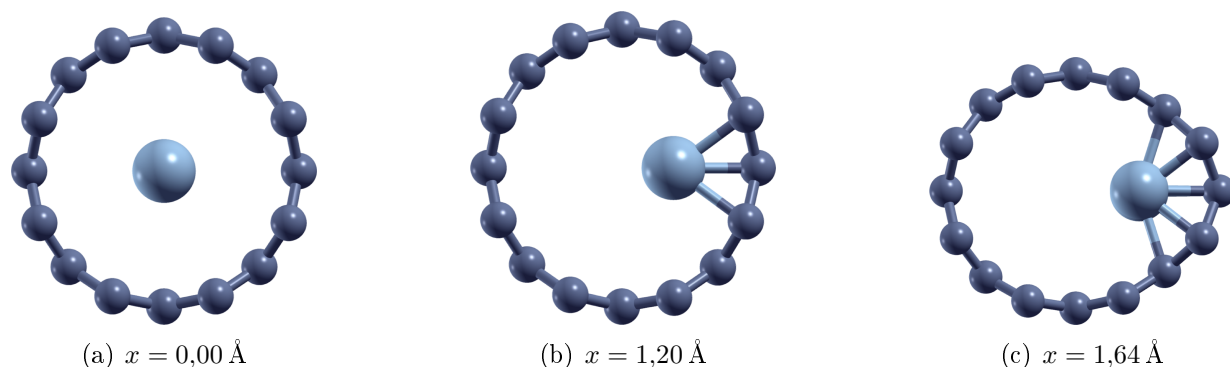


Figura 3.3: Estruturas obtidas para o fio linear de níquel encapsulado por um nanotubo (8,0) perfeito.

Os parâmetros de rede sofreram poucas variações para os três casos, sendo que os valores ficaram em $4,31 \text{ \AA}$ para o fio concêntrico, $4,34 \text{ \AA}$ para a estrutura com deslocamento intermediário e $4,35 \text{ \AA}$ para a estrutura mais estável. Comparando-se o maior e o menor desses valores, a diferença percentual é inferior a 1%.

Como a geometria mostrada na figura 3.3(c) é a mais estável por mais de $0,6 \text{ eV}$ do que a estrutura com o fio concêntrico, isso nos permite dizer que a diminuição da energia devido à formação de ligações “vence” o aumento de energia devido à deformação do tubo. Essas ligações, portanto, tem um papel fundamental na determinação da estrutura mais estável. A formação delas seria então capaz de mudar as propriedades eletrônicas e magnéticas de maneira tão significativa como o caso das propriedades estruturais? Esses pontos serão tratados em sequência.

Propriedades eletrônicas

O primeiro ponto a ser observado é se há uma transferência de carga entre o fio e o CNT. Para isso, devemos analisar a população eletrônica de Mulliken [39] para determinar

se houve migração de elétrons. De acordo com os cálculos, para as três posições do fio, houve uma transferência de carga do níquel para os átomos de carbono, sendo que os valores podem ser observados na tabela 3.2.

x (Å)	Carga transferida (e)	$3d$ (e)	$4s$ (e)
0,00	0,27	16,99	2,74
1,20	0,37	17,09	2,54
1,64	0,36	17,18	2,46

Tabela 3.2: Valores da carga transferida por célula unitária e as populações eletrônicas dos orbitais $3d$ e $4s$ do sistema $\text{Ni}_2@\text{CNT}(8,0)$.

Nota-se que nas duas situações onde há a formação de ligações químicas entre níquel e carbono a transferência de carga é de aproximadamente $0,36e$, e a estrutura com o fio concêntrico apresenta uma transferência de carga 23% menor que a situação de mais baixa energia. Isso enfatiza a importância das ligações para a mudança nas propriedades do sistema, uma vez que bastou que ligações fossem formadas para se ter uma maior transferência de carga. Com esse valor de carga transferida por célula unitária na situação de mais baixa energia teríamos um elétron sendo transferido do fio para o CNT a cada nanometro de comprimento do sistema. Ainda de acordo com os resultados dos cálculos, a carga transferida distribui-se igualmente ao longo do CNT.

É interessante saber quais elétrons estão saindo do fio e indo para o CNT. Para isso, devemos analisar a população eletrônica nos orbitais de valência do níquel: $3d^84s^2$. Os resultados dos cálculos indicam que os elétrons saem do orbital $4s$ e vão para o orbital $3d$ e também para o CNT. Essa transferência vai aumentando a medida que partimos da estrutura menos estável para a mais estável, como pode ser acompanhado pelas populações eletrônicas dos orbitais de valência do níquel mostradas nas duas últimas colunas da tabela 3.2. Como a transferência de carga fio \rightarrow tubo ainda aumenta nesse mesmo sentido, podemos afirmar que na verdade há uma dupla transferência de carga: uma “externa”

fio \rightarrow tubo e outra “interna” $4s \rightarrow 3d$.

Como o CNT é semicondutor, os elétrons responsáveis pela condução no material são os elétrons de valência do níquel. Como o CNT recebe carga, isso deve se refletir na densidade de estados (DOS), fazendo com que agora haja estados eletrônicos dos átomos de carbono no entorno da energia de Fermi. Para determinar quais são exatamente os elétrons que estão localizados próximos ao nível de Fermi, devemos gerar a DOS projetada sobre os orbitais $3d$, $4s$ e nos elétrons dos átomos de carbono, como feito na figura 3.4. Ela mostra que os elétrons que conduzem no material nas três configurações encontradas são majoritariamente os elétrons do orbital $3d$ com uma contribuição secundária dos elétrons do CNT e uma contribuição praticamente desprezível dos elétrons $4s$.

Notamos pela figura 3.4 que há a presença de estados na energia de Fermi para as estruturas com o fio concêntrico e na posição $x = 1,20 \text{ \AA}$, mostradas nas figuras 3.4(a) e 3.4(b), respectivamente, enquanto que para a estrutura com o fio em $x = 1,64 \text{ \AA}$, mostrada na figura 3.4(c), não há estados no nível de Fermi. De acordo com o critério de Stoner, devido a presença de estados na energia de Fermi para as geometrias com o fio concêntrico e em $x = 1,20 \text{ \AA}$, essas estruturas podem apresentar magnetismo, enquanto que a geometria com o fio em $x = 1,64 \text{ \AA}$ não. A seguir, exporemos mais detalhes sobre as mudanças nas propriedades magnéticas.

Propriedades magnéticas

Como foi mostrado pela DOS, existe um desemparelhamento de *spins* nas duas estruturas com maior energia que gera um momento magnético total não-nulo. Os valores desses momentos magnéticos podem ser conferidos na tabela 3.3. Nela também podemos conferir que a origem do magnetismo (para as estruturas com $\mu \neq 0$) vem dos elétrons $3d$, como ocorre naturalmente com outros materiais magnéticos. Também notamos que o desemparelhamento dos elétrons dos átomos de carbono é bem pequeno em todos os casos

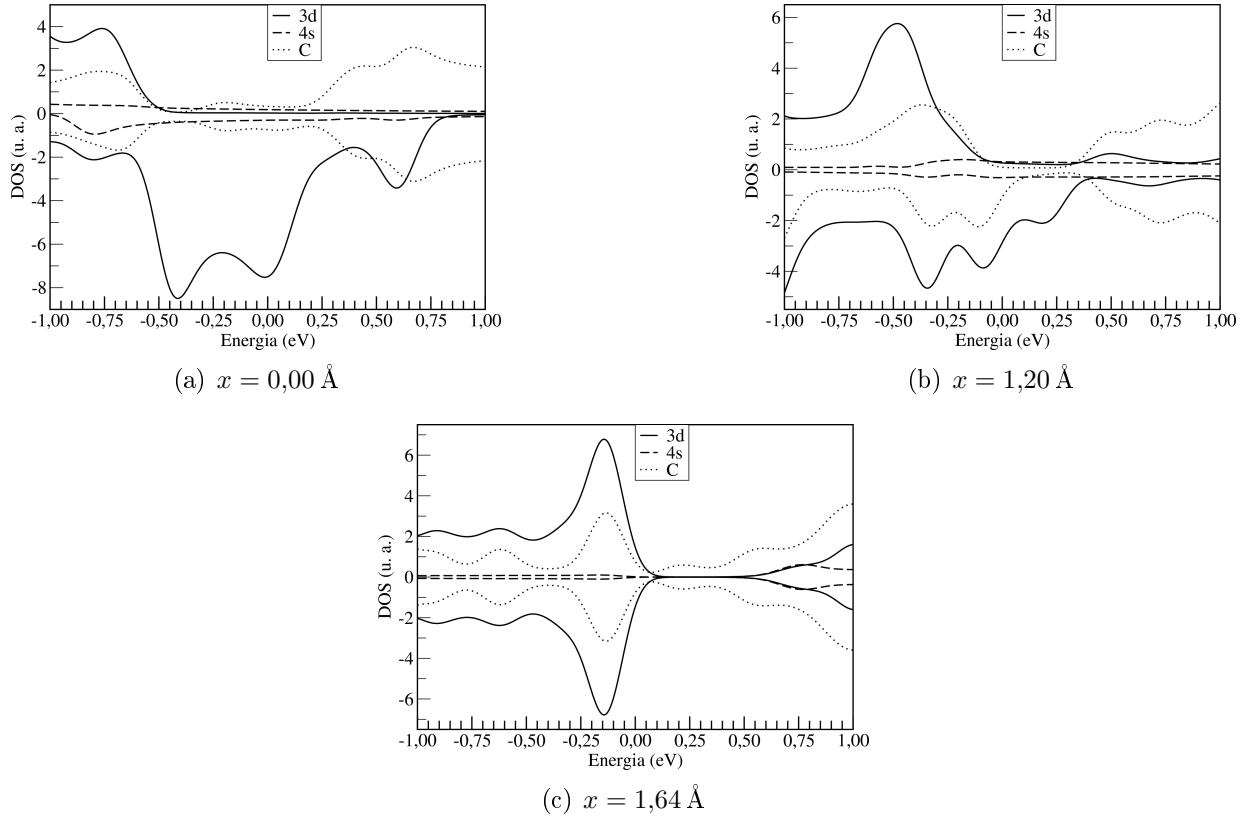


Figura 3.4: DOS projetadas nos orbitais $3d$ e $4s$ e nos elétrons dos átomos de carbono para o sistema $\text{Ni}_2@\text{CNT}(8,0)$. Os valores da DOS positivos referem-se aos elétrons com *spin up*, enquanto que os valores da DOS negativos referem-se aos elétrons com *spin down*. A energia de Fermi é definida como o zero da escala de energia.

investigados.

x (Å)	μ (μ_B)	μ_{3d} (μ_B)	μ_{4s} (μ_B)
0,00	2,52	2,38	0,12
1,20	0,66	0,69	0,03
1,64	0,00	0,00	0,00

Tabela 3.3: Valores do momento magnético total por célula unitária e as contribuições devido aos orbitais $3d$ e $4s$.

É fácil perceber uma tendência na tabela 3.3. O momento magnético μ vai diminuindo a medida que saímos da estrutura menos estável para a mais estável, semelhantemente ao

que acontece com as populações eletrônicas dos orbitais $3d$, mostradas anteriormente na tabela 3.2. Isto é, a transferência de carga interna visa emparelhar os elétrons que antes estavam desemparelhados até culminar na anulação de μ .

Comparando-se o momento magnético do fio de níquel livre ($\mu = 2,60 \mu_B$) com os valores mostrados na tabela 3.3, vemos que mesmo na situação onde o fio está concêntrico com o CNT, ou seja, sem nenhuma ligação química formada, já há uma redução do momento magnético. Isso quer dizer que o CNT propiciou aos elétrons do níquel um ambiente onde foi possível haver uma transferência de carga $4s \rightarrow 3d$ de tal forma que emparelhasse os elétrons do orbital $3d$.

3.1.4 Os efeitos do achatamento

Como mostrado na subseção anterior, as propriedades de estabilidade, transferência de carga e magnetismo apresentam uma certa tendência quando deslocamos o fio de níquel da posição concêntrica ao CNT em direção à parede do mesmo. Em especial mostramos que a estrutura mais estável é aquela onde o fio encontra-se mais afastado do centro. A formação de ligações químicas entre o níquel e o carbono fez com que o tubo sofresse uma deformação, mas mesmo assim houve uma diminuição na energia. Esse fato nos leva a seguinte questão: como se comporta a disputa energética entre formação de ligações (que abaixa a energia) e deformação do CNT (que aumenta a energia) em uma situação onde simulamos um achatamento do CNT preenchido?

Para responder a essa questão, repetimos os procedimentos utilizados para se obter os resultados apresentados na subseção anterior e utilizamos vários níveis de achatamento para o CNT.

Propriedades estruturais

A exemplo do que aconteceu no caso do fio encapsulado por um CNT perfeito, os átomos de níquel mantiveram-se alinhados com o eixo do CNT, tanto no caso concêntrico quanto deslocado. Em termos dos parâmetros de rede, a diferença entre o maior e o menor valor ficou abaixo de 2%, mostrando que o achatamento ocorreu apenas no sentido perpendicular ao eixo do CNT, como requer nosso modelo. Algumas geometrias do fio de Ni encapsulado pelo CNT(8,0) achatado podem ser vistas na figura 3.5.

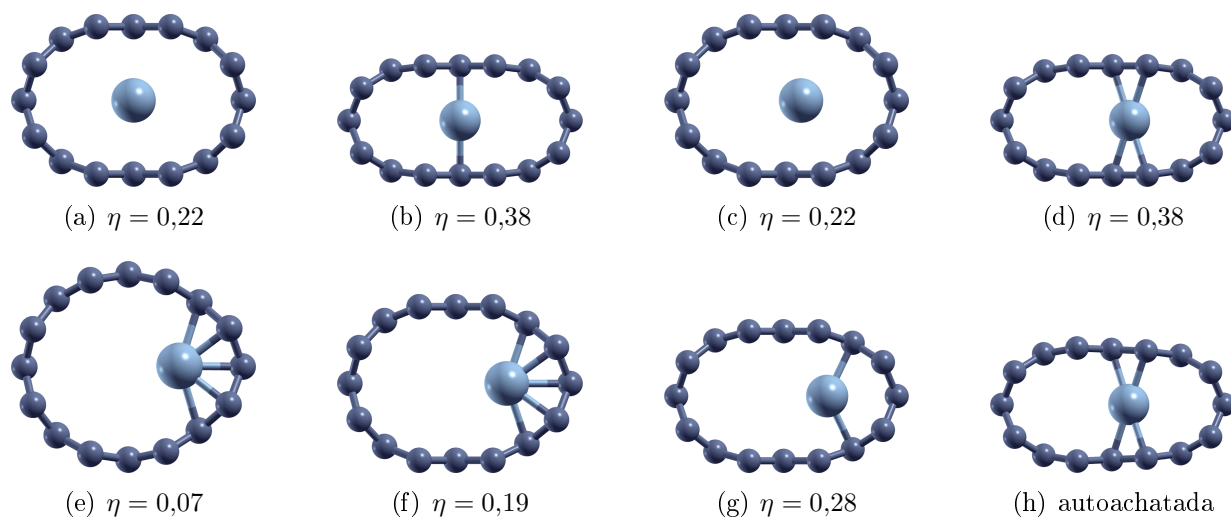


Figura 3.5: Estruturas relaxadas para o fio linear encapsulado concêntricamente por um nanotubo com vários níveis de achatamento.

Com relação às energias, a competição agora é entre o achatamento do tubo (onde a energia cresce linearmente com o inverso da distância interplanar [32]) e a formação de ligações Ni–C. Foram feitos cálculos tanto para o fio no centro do CNT quando para várias posições fora do centro. Para os casos onde o fio foi deslocado, as estruturas relaxadas puderam ser agrupadas em duas regiões: $0,50 < x < 0,88 \text{ \AA}$ (região 1) e $1,48 < x < 1,74 \text{ \AA}$ (região 2), onde x é a posição do fio de níquel com relação ao centro do CNT. Na figura 3.6 podemos ver a dependência da energia com o parâmetro η para as três posições encontradas

para o fio metálico (centro e regiões 1 e 2).

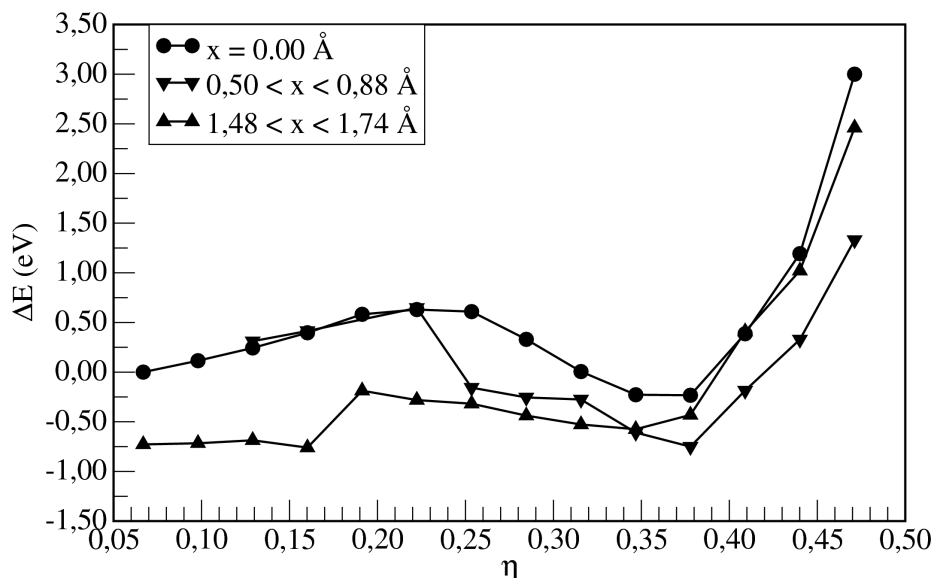


Figura 3.6: Energia em função de η para o fio unidimensional de níquel encapsulado por um nanotubo.

Da figura 3.6 podemos retirar várias informações acerca da competição energética envolvida no processo de achatamento *versus* formação de ligações. Analisando a curva para o fio no centro do CNT, podemos ver claramente que o aumento de energia devido à deformação é o processo determinante até um valor de $\eta = 0,22$ ($d = 5,0 \text{ \AA}$), cuja estrutura é mostrada na figura 3.5(a), que corresponde ao máximo dessa curva. A partir desse ponto a proximidade dos átomos de carbono, mesmo sem haver ainda uma ligação formada, começa a ganhar a disputa energética. A ligação Ni–C é formada a partir de $\eta = 0,35$ ($d = 4,2 \text{ \AA}$). Logo após o mínimo dessa curva em $\eta = 0,38$ ($d = 4,0 \text{ \AA}$), cuja estrutura é mostrada na figura 3.5(b), a energia começa a subir novamente por causa da forte repulsão devido à excessiva proximidade entre o fio e as paredes do CNT e também devido ao grande achatamento experimentado pelo CNT.

Analisando agora a curva para a região 1, nota-se que os três primeiros pontos possuem uma energia praticamente degenerada com a situação onde o fio está concêntrico com o

CNT. Isso indica que, como nessa região o fio ainda não está fazendo ligações químicas com o carbono, o processo dominante realmente é o aumento da energia devido ao achatamento. Depois do máximo dessa curva (cuja estrutura está representada na figura 3.5(c)), que coincide com o máximo da curva para o fio concêntrico, tem-se o processo de aproximação dos átomos de níquel e carbono e a tendência a formar ligações, o que resulta no abaixamento da energia, como no caso do fio concêntrico.

Para a curva da região 2, já há a formação de ligações Ni–C desde o começo do processo de achatamento, como pode ser visto na figura 3.5(e). Isso explica o fato dessa curva ser a que menos varia até o mínimo local, já que a competição entre achatamento e formação de ligações inicia-se desde o primeiro ponto. A mudança brusca no valor de energia do quarto para o quinto ponto é devido ao fato de que na passagem desses pontos ($d = 5,4 \text{ \AA}$ para $d = 5,2 \text{ \AA}$) houve uma mudança no número de átomos que entravam no critério do vínculo. A estrutura para $d = 5,2 \text{ \AA}$ é mostrada na figura 3.5(f).

Como mencionado, podemos notar claramente a presença de um mínimo local localizado em $\eta = 0,38$ ($d = 4,0 \text{ \AA}$), onde a estrutura (ainda com vínculos) é mostrada na figura 3.5(d). Ao se retirar os vínculos impostos no cálculo dessa estrutura, verificou-se que a estrutura permanece achatada (com uma leve redução na energia). Ao se comparar as energias dessa estrutura autoachatada (mostrada na figura 3.5(h) e da estrutura com o tubo onde não foi aplicado achatamento (ver figura 3.3(c)), verificamos que a geometria mais estável é a autoachatada por 77 meV. Uma diferença não muito significativa porque ambas as estruturas já se encontram deformadas. Isso mostra que a presença do fio de níquel proporciona uma estabilidade à estrutura achatada do CNT devido à formação de ligações químicas. Também notamos que enquanto o sistema está sendo achatado, o fio de níquel fica próximo à parede do CNT até o momento que se obtém o nível de achatamento do mínimo de energia, então o fio desloca-se um pouco para o centro. Esse deslocamento acontece porque o ambiente próximo à parede do CNT começa a ficar com pouco espaço,

e a repulsão coulombiana aumenta bastante, empurrando o fio em direção ao centro.

Esses resultados são um indício de que, uma vez feito o preenchimento do CNT de maneira uniforme com um fio de níquel, ao se aplicar uma pressão radial é possível obter uma estrutura achatada tão (ou mais) estável que a primeira. Uma maneira de se detectar essa mudança estrutural no sistema é através de suas propriedades eletrônicas, que serão mostradas a seguir.

Propriedades eletrônicas

A quantidade de carga transferida entre fio de níquel e o CNT é um parâmetro importante a ser investigado porque pode ser medido diretamente, como foi no caso em que verificou-se experimentalmente a transição isolante-metal em CNTs que sofreram deformações radiais [34]. Os cálculos mostraram que há uma transferência de carga saindo do fio de níquel para o CNT para todos os níveis de achatamento investigados, sendo que no CNT a carga recebida se distribuiu uniformemente. Para estudar o comportamento da carga transferida, vamos utilizar os resultados obtidos para as geometrias de menor energia, mostradas na figura 3.6. Um fato interessante é que a transferência de carga em função do parâmetro η apresenta um máximo para $\eta = 0,28$ ($d = 4,6 \text{ \AA}$), como pode ser acompanhado pela figura 3.7. A estrutura que apresentou esse máximo na transferência de carga está representada na figura 3.5(g). Isso está em acordo com os resultados obtidos para o fio encapsulado pelo CNT não-achatado, sendo que o máximo da transferência de carga ocorre em um nível de achatamento bem próximo do mínimo em energia para o sistema com geometria achatada. Nesse mínimo ($\eta = 0,38$ ou $d = 4,0 \text{ \AA}$) a transferência de carga é de $0,42 e$, que é um valor quase 20% maior que o obtido para a geometria de menor energia com o CNT não-achatado (ver figura 3.3(c) e as tabelas 3.1 e 3.2).

Os efeitos causados pelo achatamento produzem um resultado novo que é a diminuição da transferência de carga $\text{Ni} \rightarrow \text{C}$ após $\eta = 0,28$ ($d = 4,6 \text{ \AA}$). Para compreender o

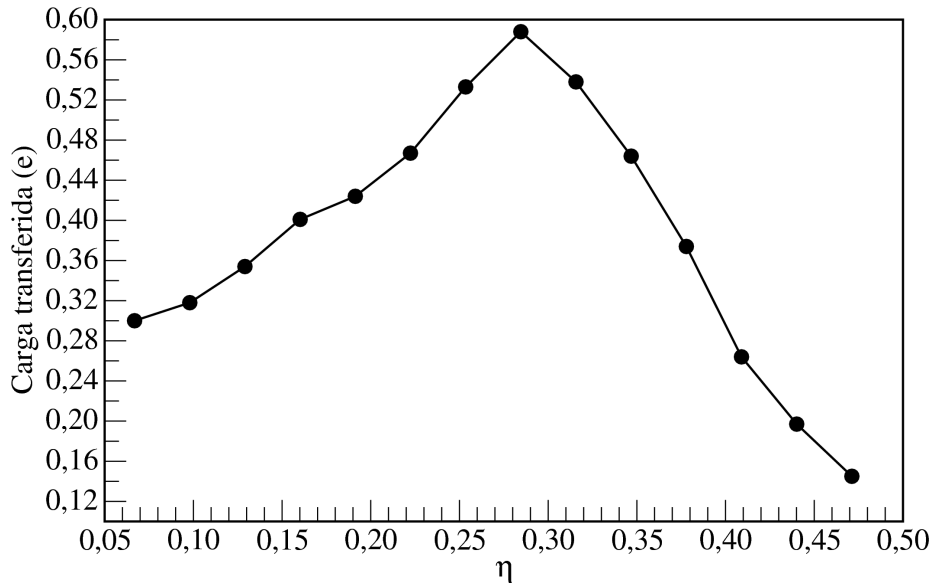


Figura 3.7: Carga transferida do fio linear para o nanotubo.

mecanismo que faz com que o valor da carga transferida tenha esse comportamento, precisamos entender quais elétrons estão sendo transferidos, ou seja, é necessário investigarmos o que ocorre com a população eletrônica nos orbitais $4s$ e $3d$ do níquel. De acordo com a figura 3.8, que mostra o comportamento das populações eletrônicas dos orbitais de valência do Ni para as estruturas de menor energia em cada nível de achatamento investigado, podemos ver claramente que a população eletrônica do orbital $3d$ vai sempre crescendo (a menos de uma pequena flutuação em $\eta = 0,19$) a uma taxa praticamente constante. Nesse mesmo trecho do gráfico, a quantidade de elétrons em $4s$ vai diminuindo (com uma flutuação também em $\eta = 0,19$) até chegar em $\eta = 0,28$, onde esta começa a crescer a uma taxa 1,4 vezes maior que o correspondente crescimento em $3d$. Para $\eta < 0,28$ temos uma transferência de carga $Ni \rightarrow C$, como indica a figura 3.7, mas também uma transferência $4s \rightarrow 3d$. Para $\eta > 0,28$ ainda temos a transferência $Ni \rightarrow C$, mas parece que ao mesmo tempo o CNT vai “devolvendo” alguns elétrons para o fio metálico, que, ao que indica as taxas de variações das cargas transferidas, voltam a popular o orbital $4s$. Isso indica que

os elétrons 4s estão envolvidos em todos os processos de transferências de carga, e assim como ocorreu no caso onde não houve achatamento, há uma dupla transferência: externa $\text{Ni} \rightarrow \text{C}$ e interna $4s \rightarrow 3d$.

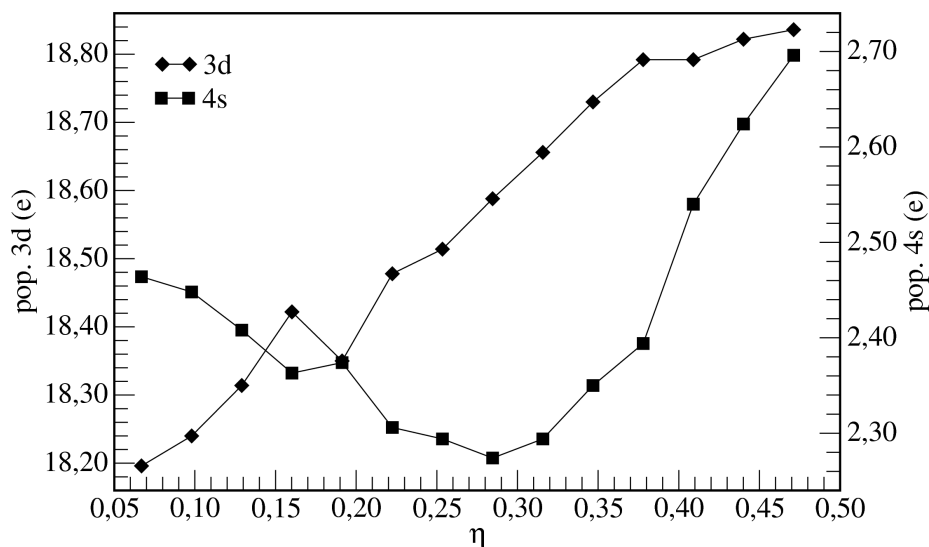


Figura 3.8: População eletrônica das estruturas mais estáveis encontradas para todos os níveis de achatamento investigados.

Apesar de os elétrons 4s serem os responsáveis pelas transferências de carga, a condução eletrônica nesse material é realizada essencialmente pelos elétrons do CNT e os localizados no orbital 3d com *spin down*, como indica a figura 3.9, que mostra a DOS total para o sistema e sua projeção sobre os elétrons 3d, 4s e os elétrons do CNT para a estrutura autoachatada. Nota-se claramente que apenas os elétrons 3d no níquel e os elétrons do CNT são os responsáveis pela presença de estados no nível de Fermi tanto para esse caso quanto para a situação onde não há achatamento (ver figura 3.4). Neste caso autoachatado, os elétrons com *spin down* localizados no CNT contribuem de igual maneira que os elétrons 3d de mesmo *spin*, mas quando tratamos a condução de elétrons de *spin up*, a contribuição do CNT é significativamente maior.

A seguir mostraremos como o aumento constante da população eletrônica 3d em função

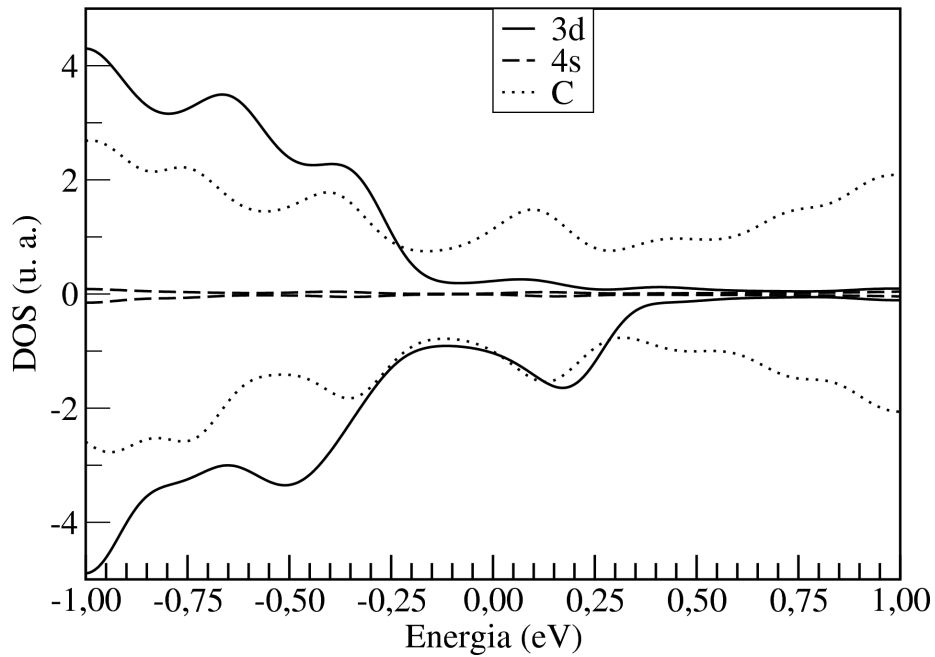


Figura 3.9: DOS projetada nos orbitais de valência do níquel e nos elétrons do carbono para a estrutura autoachatada de menor energia.

do achatamento influencia as propriedades magnéticas.

Propriedades magnéticas

A exemplo de como ocorreu no caso onde não foi simulado o achatamento do CNT, o momento magnético total do sistema sofreu uma redução bastante significativa quando comparado com o valor para o fio livre. A figura 3.10 mostra a dependência do momento magnético total do sistema em função do achatamento para as três condições de mínimo encontradas. Pode-se notar que as geometrias de menor energia já possuem um momento magnético praticamente nulo.

Comparando-se o valor do momento magnético da estrutura autoachatada ($\mu = 0,41 \mu_B$) com o correspondente para o fio livre, podemos notar que há uma redução de mais de 80% do seu valor. Isso indica que, com a aplicação de uma pressão radial, podemos ter uma atenuação bastante significativa no magnetismo desse material, o que pode ser

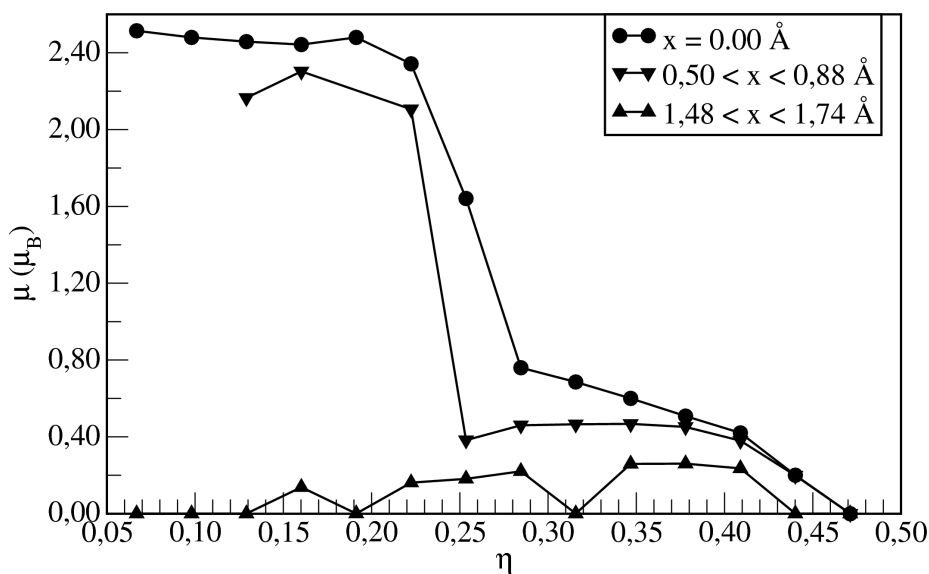


Figura 3.10: Momentos magnéticos em função de η para o fio linear de níquel encapsulado por um nanotubo.

utilizado como uma rota experimental para verificar a estabilidade do sistema na geometria autoachatada.

Os resultados apresentados nesta seção estão em acordo com os resultados de cálculos de primeiros princípios realizados em fios lineares de níquel encapsulados por CNTs $(n,0)$, com $n = 5$ a 9 [40], onde nesse trabalho os autores encontraram que à medida que o diâmetro do CNT vai diminuindo, o momento magnético do fio também diminui, o que pode ser colocado em paralelo com nossos resultados acerca do achatamento, uma vez que a diminuição do diâmetro do CNT faz com que os átomos de carbono fiquem cada vez mais próximos do fio metálico assim como no achatamento do CNT. Ainda nesse trabalho, os autores atribuem à hibridização entre os elétrons d do metal e os elétrons s e p dos carbonos a responsabilidade acerca da diminuição do momento magnético do sistema, porém não dão nenhum dado acerca disso. De acordo com nossos cálculos, não ocorre uma hibridização muito forte entre os elétrons $3d$ do níquel com os elétrons $2s$ ou $2p$ do carbono.

Em resumo, nossos cálculos mostraram que fios lineares de níquel encapsulados por

CNTs podem possuir um mínimo de energia em uma configuração autoachatada. Essa nova geometria poderia ser verificada experimentalmente através da comparação entre as propriedades eletrônicas (carga transferida do fio para o CNT) ou magnéticas (atenuação do momento magnético) apresentadas por esse material e as mesmas propriedades no caso sem achatamento.

Com esse conhecimento em mãos podemos melhorar os modelos adotados e verificar se a validade dos resultados se mantém, ou seja, se ao utilizar um modelo mais realista para o fio de níquel bem como utilizar um CNT mais largo (e conseqüentemente mais fácil de se obter experimentalmente) os principais resultados obtidos (biestabilidade, transferência de carga e atenuação do momento magnético) também serão verificados. Para iniciar esse estudo, vamos investigar um fio de níquel mais grosso encapsulado por vários tipos de CNTs. Esses serão os temas das próximas seções.

3.2 Um modelo mais realista para o encapsulamento

3.2.1 Introdução

Em um trabalho subsequente à proposta inicial [30], os autores do protocolo de preenchimento de CNTs estreitos corrigiram a faixa de diâmetros internos dos CNTs capazes de encapsular fios metálicos, passando o limite inferior para $d > 0,7$ nm (em vez de 0,6 nm). Com isso, corrigiram também os modelos para os fios, passando-os de cadeias monoatômicas para fios mais grossos. Para analisar esse caso, investigamos aqui um modelo no qual o Ni é descrito por uma estrutura cuja célula unitária possui 8 átomos. Essa geometria, que será melhor descrita na próxima subseção, também foi utilizada para modelar teoricamente os resultados experimentais obtidos para o fio de molibdênio [30], sendo que os resultados teóricos encontrados (utilizando-se a DFT) reproduziram com satisfação os dados experimentais. Quanto ao CNT utilizado, começaremos estudando o (9,0), cujo

diâmetro ($7,09 \text{ \AA}$) é consistente com o limite inferior observado experimentalmente.

3.2.2 Metodologia aplicada

Para o modelo de fio de níquel mais grosso, adotamos uma estrutura composta por oito átomos na célula unitária formando um octaedro que divide duas de suas arestas com os vizinhos [41]. A geometria desse modelo pode ser vista na figura 3.11.

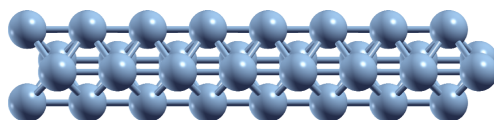


Figura 3.11: Modelo do fio de 8 átomos de níquel.

Essa geometria pode também ser vista como sendo formada por quatro cadeias unidimensionais dispostas de modo que a seção reta forma um quadrado no qual as filas de átomos diagonalmente opostas possuem um empilhamento tipo AA, enquanto que as filas que estão na mesma face possuem um empilhamento tipo AB.

O parâmetro de rede desse fio é de $4,72 \text{ \AA}$, que é cerca de 9% maior que o parâmetro de rede do CNT *zigzag* vazio. O diâmetro desse fio é de $2,9 \text{ \AA}$, o que garante que o fio permanecerá no centro do CNT(9,0) devido ao pouco espaço interno que esse CNT proporciona.

Os parâmetros utilizados nos cálculos para esse sistema foram os mesmos empregados na seção anterior, inclusive o modelo para o achatamento.

3.2.3 Resultados para o sistema perfeito e achatado

Como se comportam as propriedades discutidas anteriormente agora que um fio mais grosso está no interior do CNT? Ainda haverá uma estrutura autoachatada correspondente a um mínimo local de energia? Como se comporta a transferência de carga, especialmente

a interna $4s \rightarrow 3d$ agora que mais átomos podem contribuir para a transferência de carga entre os orbitais? E, por fim, qual será o comportamento do momento magnético do sistema em função de η ? As respostas para esses questionamentos serão mostradas a seguir.

Propriedades estruturais

Como mencionado antes, a diferença percentual entre o parâmetro de rede do fio de 8 átomos de Ni e o CNT vazio é de menos de 10%. O sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(9,0)$ possui um parâmetro de rede de $4,42 \text{ \AA}$, mostrando que o fio encurta um pouco e o CNT se estica para que os dois sistemas fiquem acomodados em um parâmetro de rede intermediário. As seções retas das estruturas sem achatamento e de uma achatada com $\eta = 0,22 \text{ \AA}$ são mostradas na figura 3.12. Nessa figura podemos ver claramente que não há espaço dentro do CNT para que o fio sofra um deslocamento nem no caso sem deformação (figura 3.12(a)) nem no caso com o maior achatamento aplicado (figura 3.12(b)), como discutido anteriormente. O fio manteve-se alinhado com o eixo do CNT e manteve sua forma idêntica ao caso livre para todos os casos achatados investigados.

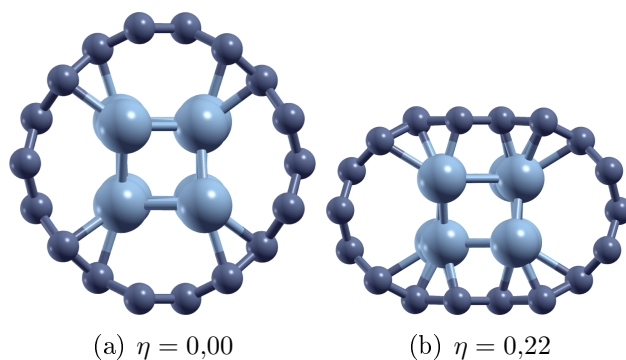


Figura 3.12: Estruturas relaxadas para $\text{Ni}_8@\text{CNT}(9,0)$ (a) sem achatamento e (b) com $\eta = 0,22$ de achatamento.

Para descobrir um mínimo local de energia à medida que o nível de achatamento cresce, variamos o nível de achatamento na simulação com um passo bem pequeno. As energias

obtidas nos cálculos tomando como referência o fio sem achatamento para cada valor de η investigado podem ser vistas na figura 3.13.

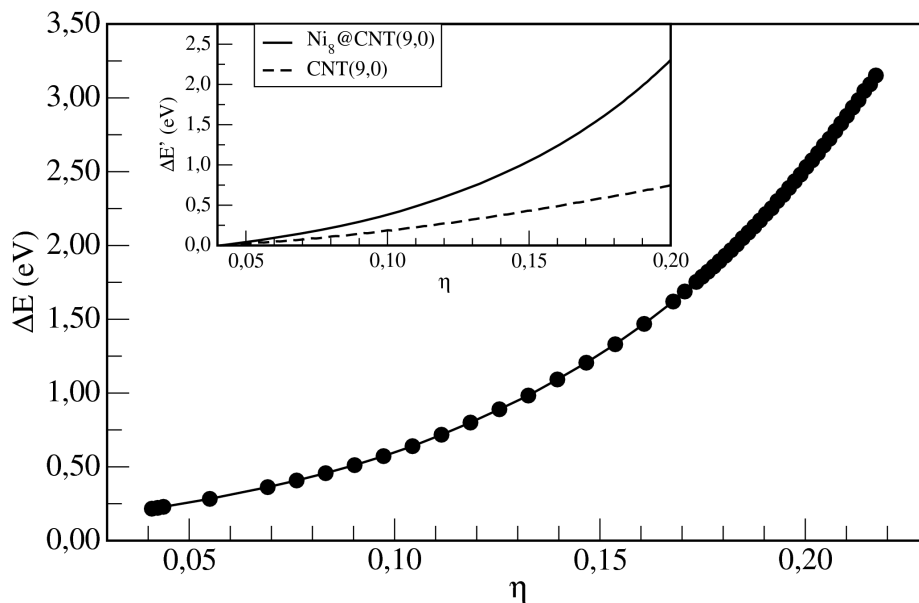


Figura 3.13: Energia para $\text{Ni}_8@\text{CNT}(9,0)$ em função do achatamento. O gráfico menor compara as inclinações das energias para o nanotubo preenchido e vazio com o achatamento.

Nota-se perfeitamente que não há nenhum mínimo local de energia para os valores de η investigados. Além disso, comparando com o comportamento do CNT vazio, (linha tracejada do gráfico menor da figura 3.13) vemos que o preenchimento do $\text{CNT}(9,0)$ o torna mais resistente à força radial.

Propriedades eletrônicas

Com o fio de níquel em um ambiente bastante apertado já no caso sem achatamento, é de se esperar que a transferência de carga tenha um comportamento semelhante ao mostrado na figura 3.7 quando $\eta > 0,28$, ou seja, em situações onde o achatamento é considerável e os átomos de Ni e C estão bem próximos entre si. De fato, é o que ocorre, já que para a situação sem achatamento a transferência de carga foi de $0,95e$ e quando aplicou-se o

achatamento a quantidade de carga injetada no CNT apenas diminuiu com o aumento do achatamento, como pode ser visto na figura 3.14.

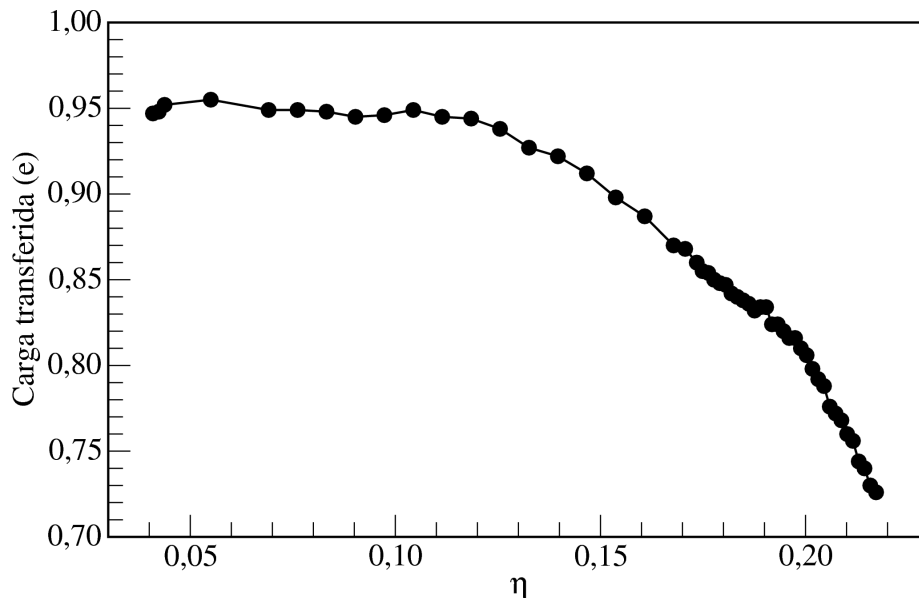


Figura 3.14: Carga transferida do fio de Ni para o nanotubo (9,0) em função do achatamento.

Novamente esse comportamento da carga transferida do fio para o CNT pode ser explicado através da variação populacional dos orbitais de valência do níquel, mostrada na figura 3.15. A dependência da quantidade de elétrons nos orbitais $3d$ apresenta algumas flutuações no intervalo de η analisado, mas a tendência geral é de sempre crescer com o aumento de η . Já a população em $4s$ mostra uma curva com um mínimo em $\eta = 0,12$, valor bem abaixo do ponto correspondente na curva para o sistema $\text{Ni}_2@\text{CNT}(8,0)$.

A variação máxima da transferência de carga e das populações eletrônicas para o sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(9,0)$ foram bem inferiores quando comparados com os valores correspondentes para o fio unidimensional encapsulado pelo $\text{CNT}(8,0)$. De acordo com os cálculos realizados, a razão entre a quantidade de carga transferida no sistema $\text{Ni}_2@\text{CNT}(8,0)$ e $\text{Ni}_8@\text{CNT}(9,0)$ por átomo de níquel é de 7,7. As discrepâncias ficam ainda maiores quando se calcula a mesma razão para as populações eletrônicas em $3d$ e $4s$, sendo que as razões

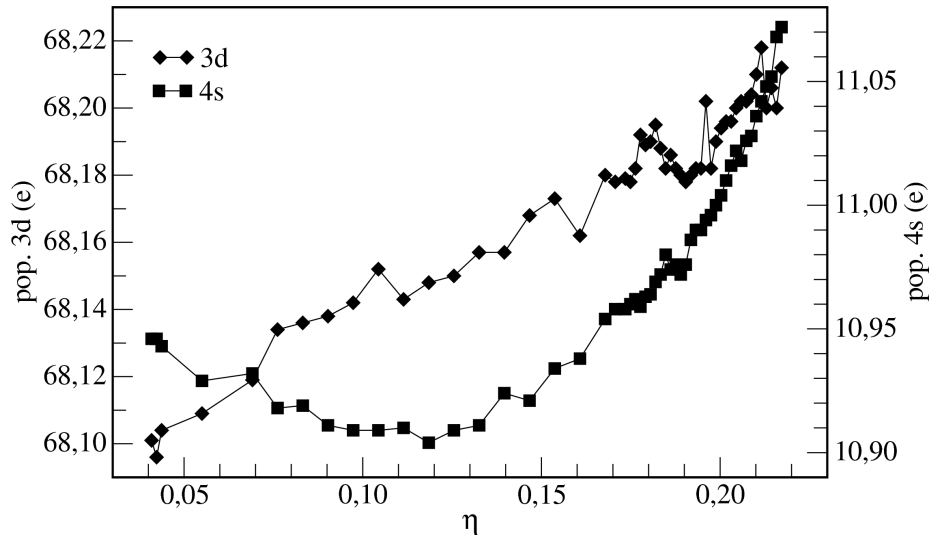


Figura 3.15: População eletrônica dos orbitais $3d$ e $4s$ para o sistema $Ni_8@CNT(9,0)$ em função do achatamento.

ficaram em 21,0 e 10,0, respectivamente.

Esses resultados mostram que o fio de 8 átomos manteve o mesmo caráter eletrônico apresentado pelo caso simples do fio unidimensional, porém em uma proporção bem menor apesar da quantidade de átomos de níquel ter aumentado.

Propriedades magnéticas

No estudo da cadeia monoatômica, vimos uma transição para momento magnético nulo com o achatamento. Ela ocorria, porém, para uma configuração inicial que não correspondia ao mínimo de energia. No mínimo, o momento magnético já era nulo desde o início do processo. No presente caso a fenomenologia é mais interessante pois a transição, de fato, ocorre, como mostraremos a seguir.

Comparando-se o momento magnético do fio livre com sua versão encapsulada pelo $CNT(9,0)$ perfeito, há uma redução significativa do valor de μ , passando de $6,78 \mu_B$ (livre) para $3,40 \mu_B$ (encapsulado), ou seja, o fio encapsulado tem um momento magnético 50% menor que na situação livre.

A anulação total do momento magnético vem apenas com o achatamento do sistema, como pode ser acompanhado pela figura 3.16, onde podemos ver que para $\eta > 0,19$ o momento magnético é nulo e continua assim até o limite de η investigado. Porém para se chegar a esse nível de achatamento teríamos que vencer uma barreira de energia de mais de 2eV, além do fato da estrutura obtida não ser estável.

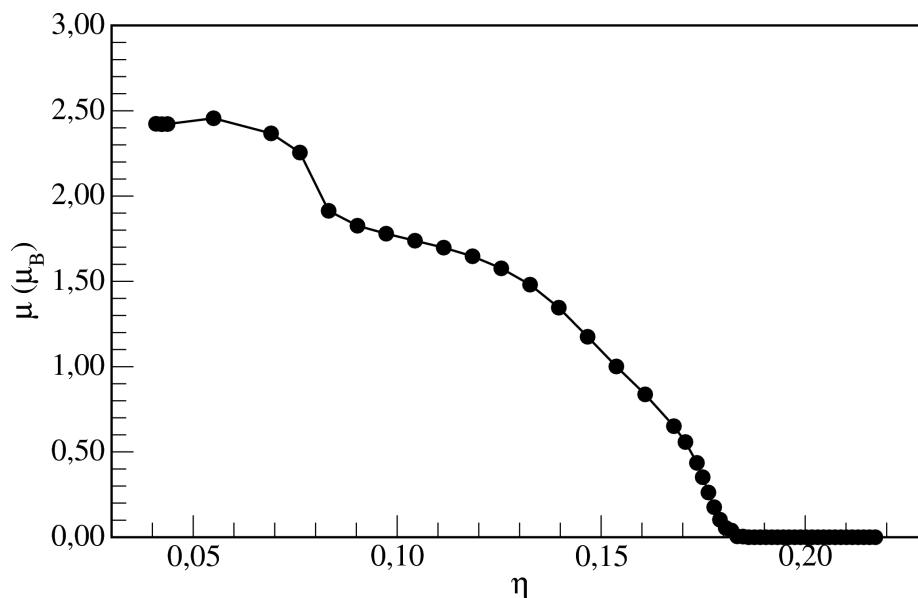


Figura 3.16: Dependência dos momentos magnéticos com o achatamento para o sistema $Ni_8@CNT(9,0)$.

A contribuição para a formação do momento magnético do sistema em todos os níveis de achatamento investigados vem quase que totalmente do desemparelhamento eletrônico dos elétrons $3d$ do fio de níquel.

Esses resultados mostram que o fio mais grosso comporta-se de maneira muito semelhante ao fio unidimensional no ponto de vista eletrônico e magnético quando encapsulados. Estruturalmente não foi possível encontrar uma geometria que fosse um mínimo local de energia por causa do pouco espaço dentro do CNT. Sendo assim, se mantivermos o modelo para o fio e aumentarmos o diâmetro do CNT, teríamos os mesmos resultados obtidos para o fio unidimensional, especialmente a biestabilidade, mas com um fio mais realista. Vale

ressaltar que tal modelo é mais consistente com os resultados experimentais de Meunier *et. al.* acerca do encapsulamento de fios de molibdênio [30].

3.3 O caso de nanotubos de diâmetros maiores

3.3.1 Introdução

Na primeira seção mostramos que é possível se obter uma estrutura autoachatada a partir de um CNT preenchido uniformemente com um fio de níquel e que esta estrutura apresenta propriedades de transferência de carga e magnetismo que diferem da estrutura não deformada, sendo possível então uma investigação experimental. A segunda seção serviu para mostrar que ao aumentar a dimensionalidade do fio e a quantidade de átomos presentes em sua célula unitária, as propriedades eletrônicas e magnéticas (que porventura podem ser avaliadas experimentalmente) não sofrem alterações qualitativas, mas apenas quantitativas, mas não há estrutura autoachatada estável. Com o aumento do diâmetro do CNT em comparação com o caso anterior, espera-se que os comportamentos das transferências e do momento magnético sejam mantidos, com o adicional de que deve haver, dessa vez, um mínimo local de energia em função do achatamento que gere uma estrutura autoachatada estável. Investigar se tal estrutura existe e confirmar o comportamento de suas propriedades eletrônicas e magnéticas é o objetivo desta seção.

Mencionamos que esse é um modelo mais realista para a observação de um preenchimento uniforme do CNT. Isso porque o reduzido diâmetro do CNT(9,0) pode desfavorecer a cinética do preenchimento, já que os primeiros átomos de Ni que forem encapsulados podem bloquear a entrada do CNT através da formação das ligações C–Ni.

3.3.2 Metodologia aplicada

A única alteração da metodologia para esta seção em comparação com as anteriores é que o critério de força passou a ser $0,10 \text{ eV}/\text{Å}$. Apesar de ser um critério relativamente alto, as variações de energia no decorrer do processo de otimização foram pequenas (inferiores a $0,02 \text{ eV}$), de forma que podemos confiar nos resultados obtidos nesta seção. Com relação ao CNT(11,0), o diâmetro do mesmo sem a presença do fio é de $8,8 \text{ Å}$.

3.3.3 Resultados para o sistema perfeito

A exemplo de como foi feito para o fio unidimensional, apresentaremos primeiramente os resultados para o CNT sem achatamento, onde investigamos as estruturas com o fio em duas posições: no centro do CNT e deslocado de 1 Å do eixo do CNT. Outros deslocamentos não faziam sentido por que deveriam ser feitos em passos muito pequenos. Além disso, deixamos cada estrutura relaxar completamente, ou seja, o fio poderia deslocar-se horizontalmente. Sendo assim, a posição do fio pouco importa, bastando apenas saber se o mesmo encontrava-se no centro do CNT ou não.

Propriedades estruturais

O parâmetro de rede do sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)$ nas duas posições investigadas para o fio de níquel ficaram bem próximos entre si ($4,36 \text{ Å}$ para o fio no centro e $4,37 \text{ Å}$ para o fio deslocado). Esse sistema apresentou um parâmetro de rede menor que o caso com o CNT(8,0), o que já era de se esperar por causa do aumento na quantidade de carbonos, fazendo com que o parâmetro de rede do sistema tendesse para mais perto do valor calculado para o CNT vazio. As geometrias relaxadas para as duas situações investigadas podem ser vistas na figura 3.17.

Podemos ver que a seção transversal tanto do CNT quanto do fio de níquel perma-

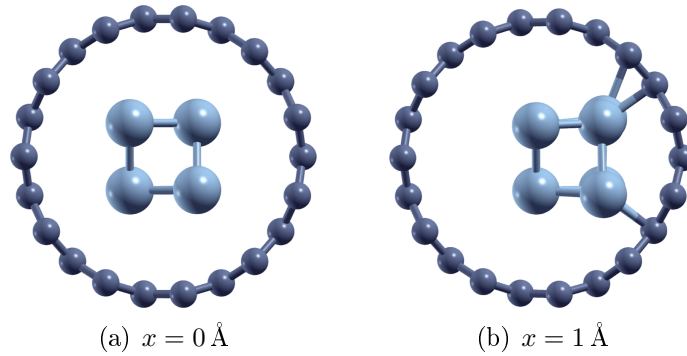


Figura 3.17: Estruturas relaxadas para o sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)$.

necem inalteradas quando comparadas com os correspondentes livres em ambos os casos mostrados pela figura 3.17. Também notamos que para o caso do fio concêntrico ao CNT, mostrado na figura 3.17(a), o CNT é largo o bastante para que não haja ligações entre carbono e níquel. Já na figura 3.17(b) notamos que o deslocamento de 1 \AA já é o suficiente para que haja a formação de ligações Ni–C. Ainda nessa figura notamos que houve uma pequena deformação no fio, que provavelmente se deu devido à formação das ligações. Esse desvio não compromete de maneira nenhuma a integridade da forma do fio. O fato mais interessante sobre a geometria com o fio deslocado é que mesmo com as ligações formadas, o fio não conseguiu deformar o CNT, já que sua seção reta permaneceu praticamente circular. Isso indica que o $\text{CNT}(11,0)$ é muito “duro” para que o fio sozinho consiga deformá-lo. Em termos de energia, a geometria mais estável é a com o fio deslocado, sendo esta cerca de $0,52 \text{ eV}$ mais estável que a estrutura com o fio concêntrico. Mais uma vez a formação de ligações químicas foi determinante na geração da estrutura de menor energia.

Estruturalmente podemos traçar um paralelo com os resultados obtidos na primeira seção. Em ambos os casos o fio permaneceu alinhado com o eixo do CNT e a geometria de menor energia é a que possui o fio deslocado do centro do CNT.

Propriedades eletrônicas

Da mesma maneira que ocorreu para o fio unidimensional encapsulado sem achatamento e para o fio de 8 átomos encapsulado pelo CNT(9,0), houve uma transferência de carga externa $\text{Ni} \rightarrow \text{C}$, sendo que na situação onde o fio se encontra deslocado houve uma transferência ligeiramente maior, como pode ser acompanhado na tabela 3.4. Por outro lado, parece que dessa vez são os elétrons $3d$ que fazem essa transferência, como pode ser visto nas duas últimas colunas dessa mesma tabela, onde a população em $3d$ diminui e a $4s$ fica constante. Isso difere dos resultados obtidos para o sistema $\text{Ni}_2@\text{CNT}(8,0)$, no qual à medida que o fio se afastava do centro do CNT, a população em $3d$ aumentava e a $4s$ diminuía (ver tabela 3.2).

Posição do fio	Carga transferida (e)	$3d$ (e)	$4s$ (e)
centro	0,44	68,05	11,51
deslocado	0,48	68,00	11,51

Tabela 3.4: Valores da carga transferida por célula unitária e as populações eletrônicas dos orbitais $3d$ e $4s$ do sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)$.

Essa mudança no comportamento das populações não deve estar relacionada com o grau de deformação experimentado pelo CNT, já que os sistemas $\text{Ni}_2@\text{CNT}(8,0)$ e $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)$ com o fio concêntrico ao CNT são bem semelhantes estruturalmente (ver figuras 3.3(a) e 3.17(a)), assim como as correspondentes versões deslocadas (figuras 3.3(b) e 3.17(b)). Portanto uma quantidade maior de orbitais $3d$ e $4s$ deve ser a responsável por essa mudança de comportamento das populações dos orbitais de valência do níquel. Entretanto, apenas a análise populacional eletrônica não é suficiente para determinar completamente o que aconteceu.

Como a transferência de carga não apresentou um valor muito diferente em comparação com o obtido para o fio unidimensional com o CNT perfeito, a densidade de estados projetada nos átomos de carbono não deve apresentar muitos estados próximos ao nível de

Fermi. Como pode ser visto na figura 3.18, é exatamente isso que acontece e, dessa vez, apenas a contribuição dos elétrons $3d$ é relevante para a condução.

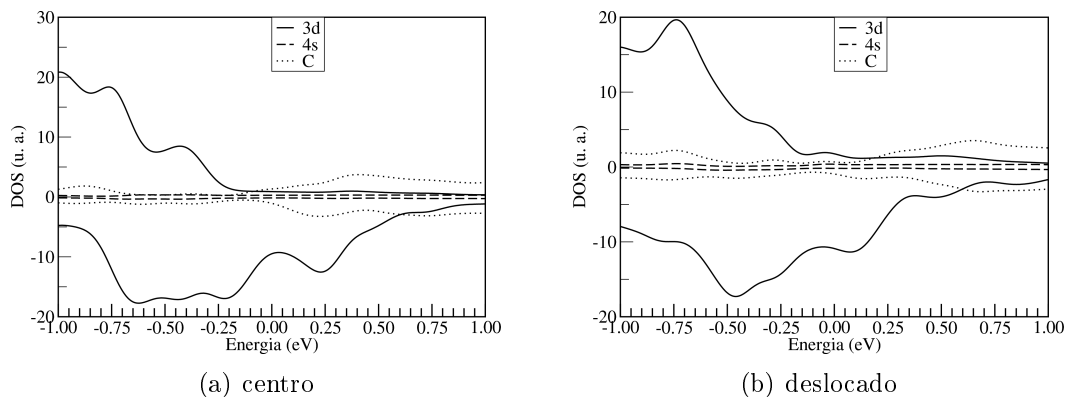


Figura 3.18: DOS projetada nos orbitais $3d$, $4s$ e nos elétrons dos carbonos para o sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)$. Os valores da DOS positivos referem-se aos elétrons com *spin up*, enquanto que os valores da DOS negativos referem-se aos elétrons com *spin down*.

Podemos notar que há algumas semelhanças entre a DOS dos sistemas $\text{Ni}_2@\text{CNT}(8,0)$ e $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)$. Ao se comparar a figura 3.4(a) com 3.18(a) e a figura 3.4(b) com 3.18(b), podemos notar que a quantidade de picos é parecida assim como as posições dos mesmos. A altura dos picos também se assemelha se as colocarmos proporcionais à quantidade de átomos de níquel.

Da mesma forma que ocorreu para o fio unidimensional encapsulado, há a presença de estados no nível de Fermi, o que indica que o sistema pode apresentar magnetismo de acordo com o critério de Stoner. Mais detalhes sobre o magnetismo nesse material serão dados a seguir.

Propriedades magnéticas

O desemparelhamento eletrônico dos elétrons $3d$ mostrado na DOS gerou um momento magnético tanto no caso do fio centralizado quanto deslocado em relação ao eixo do CNT. Os valores de μ e as contribuições dos orbitais de valência do níquel podem ser conferidos

na tabela 3.5.

Posição do fio	μ (μ_B)	μ_{3d} (μ_B)	μ_{4s} (μ_B)
centro	5,83	6,00	-0,16
deslocado	4,28	4,53	-0,20

Tabela 3.5: Valores do momento magnético total por célula unitária e as contribuições devido aos orbitais $3d$ e $4s$ para o sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)$.

Dessa vez, a redução do momento magnético do fio livre para o encapsulamento em um $\text{CNT}(11,0)$ não foi tão significativa quanto no caso com o $\text{CNT}(9,0)$. Em termos percentuais, o CNT mais largo provocou, na estrutura mais estável, uma redução de 37% do momento magnético do fio livre ($6,78 \mu_B$), enquanto que o encapsulamento pelo $\text{CNT}(9,0)$ reduziu praticamente pela metade o valor do momento magnético do fio. Ainda na tabela 3.5, notamos que dessa vez os elétrons $4s$ tiveram uma contribuição relevante para o momento magnético, sendo responsáveis em diminuir o valor da contribuição gerada apenas pelos elétrons $3d$. Novamente, nota-se que apenas os elétrons do níquel são os responsáveis pelo surgimento do momento magnético.

Também podemos destacar o fato de que, como não houve uma mudança significativa nas populações eletrônicas dos orbitais de valência do níquel quando o fio está no centro do CNT ou deslocado, a proximidade do fio com a parede do CNT gerou um emparelhamento eletrônico dos elétrons $3d$ e um desemparelhamento em $4s$. Como era de se esperar, os átomos que apresentavam o orbital $4s$ mais desemparelhado são os que estavam mais próximos da parede do CNT .

Agora que o fio está dentro de um CNT mais largo, como se comportam sua energia e a população nos orbitais quando uma pressão é aplicada? Um fio mais grosso pode apresentar variações na sua forma quando o CNT que o encapsula sofre uma pressão radial? As respostas para essas perguntas serão mostradas na próxima subseção.

3.3.4 Os efeitos do achatamento

Da mesma forma que foi feito para o sistema $\text{Ni}_2@\text{CNT}(8,0)$ e $\text{Ni}_8@\text{CNT}(9,0)$, vamos investigar o comportamento da energia e das populações eletrônicas quando se aplica uma pressão radial no CNT. Para esse sistema, como no caso sem achatamento, foram feitos cálculos com o fio concêntrico ao CNT e deslocado de 1 \AA .

Propriedades estruturais

Em todos os cálculos aplicando-se o achatamento, os parâmetros de rede do sistema sofreram variações muito pequenas, sendo que a variação máxima sofrida foi inferior a $0,05 \text{ \AA}$, mostrando que também para esse sistema o achatamento não provocou mudanças em suas dimensões. A geometria achatada de menor energia para esse sistema pode ser vista na figura 3.19.

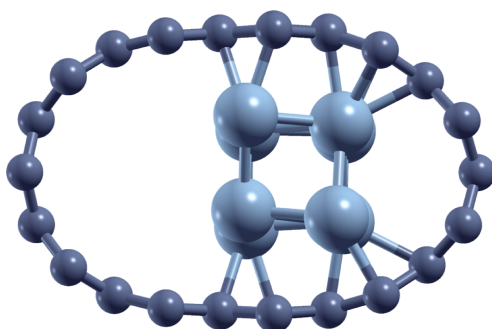


Figura 3.19: Estrutura achatada relaxada para o fio de 8 átomos de níquel encapsulado um nanotubo.

Podemos notar uma leve deformação do fio por causa das ligações feitas com os carbonos. Isso faz com que ele tenda a fazer um pequeno *zigzag*, mas com uma amplitude muito pequena, de maneira que podemos assumir que o fio continua sem deformação apreciável.

Quanto à energia do sistema, esta apresentou um mínimo local para as duas posições do fio de níquel investigadas. A dependência da energia total pode ser vista na figura 3.20,

onde todos os valores foram deslocados com relação ao valor da energia para o fio no centro do CNT perfeito.

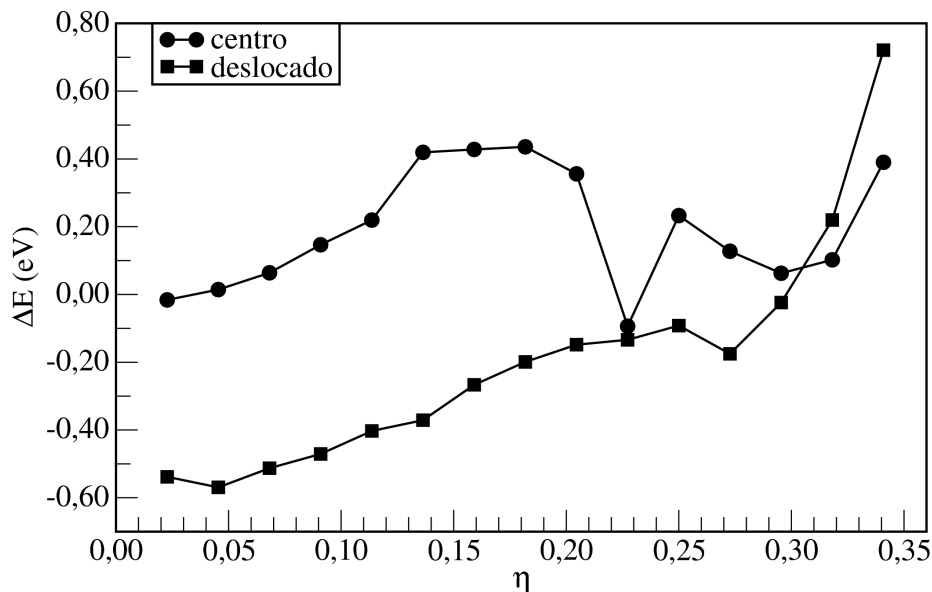


Figura 3.20: Energia para $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)$ em função do achato.

Podemos notar que o mínimo local mais estável em energia ocorre em $\eta = 0,27$ ($d = 6,4 \text{ \AA}$) para o fio deslocado do centro do CNT, cuja geometria está mostrada na figura 3.19. Aqui podemos destacar alguns pontos em comparação com os resultados obtidos para os casos de achato investigados anteriormente: comparando-se com o sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(9,0)$, ao se aumentar o diâmetro do CNT, criou-se internamente o espaço necessário para que houvesse um mínimo local de energia para um $\eta > 0$, como obtido para $\text{Ni}_2@\text{CNT}(8,0)$, mas dessa vez o mínimo local não possui uma energia tão próxima à situação do CNT perfeito como ocorreu para o caso do fio unidimensional, ficando 346 meV acima dela (com a imposição dos vínculos). Ao se retirar os vínculos sobre as coordenadas dos carbonos, a estrutura permanece achatada mas a diferença de energia entre o mínimo local e o global passa a ser de 302 meV.

Ainda pela figura 3.20 podemos notar que, com exceção dos dois pontos mais à direita,

sempre a situação onde o fio encontra-se deslocado é mais favorável energeticamente do que o sistema com o fio concêntrico ao CNT. Isso também está de acordo com os resultados obtidos para o sistema $\text{Ni}_2@\text{CNT}(8,0)$. Sobre essas circunstâncias, é possível então estimar a barreira de energia necessária para se atingir a estrutura autoachatada ao se aplicar uma pressão radial em um CNT preenchido por um fio de níquel, ficando o valor da barreira em 429 meV.

Com relação à resistência do CNT preenchido com relação ao vazio, o fio de níquel deixou o sistema menos resistente à pressão radial, como pode ser visto na figura 3.21.

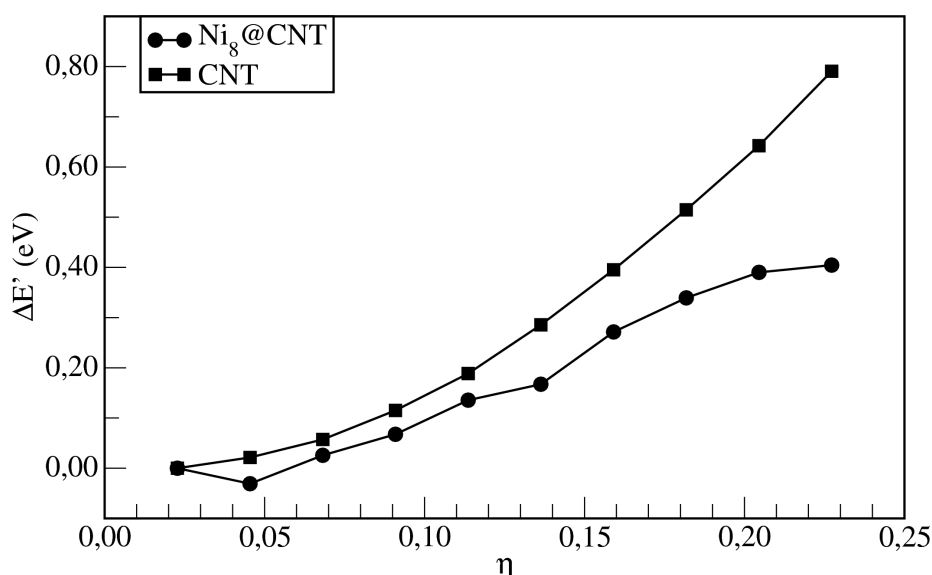


Figura 3.21: Comparação da variação da energia em função do achatamento para o nanotubo (11,0) vazio e preenchido com o fio de oito átomos de níquel.

Comparando-se as três curvas de energia obtidas até agora (figuras 3.6, 3.13 e 3.20), temos uma tendência para a formação ou não de estruturas autoachatadas. Para o caso do $\text{Ni}_8@\text{CNT}(9,0)$ o fio experimentava um espaço livre muito pequeno dentro do CNT (ver figura 3.12(a)), sendo que para esse sistema não obtivemos um mínimo local. Quando mantivemos o formato do fio e aumentamos o diâmetro do CNT (ver figura 3.17(b)), criamos um espaço vazio maior dentro do CNT, o que foi suficiente para obtermos um

mínimo local (ver figura 3.19) mas bem acima em energia da estrutura com o CNT perfeito. Por fim, ao colocarmos o fio mais fino possível dentro de um CNT com um espaço interno razoavelmente grande comparado com o fio (ver figura 3.3(c)) obtivemos uma estrutura autoachatada (ver figura 3.5(h)) com uma energia bem próxima da energia para o sistema correspondente sem achatamento algum. Isso talvez seja um indício de que poderíamos obter estruturas autoachatadas estáveis mesmo com fios mais grossos, desde se tenha um preenchimento uniforme e que o CNT seja largo o suficiente.

Propriedades eletrônicas

Mais uma vez houve uma transferência de carga do fio para o CNT sendo que esta ainda segue o mesmo padrão observado nos outros sistemas estudados, ou seja, a quantidade de carga transferida aumenta até certo ponto próximo ao mínimo de energia e em seguida começa a diminuir, como pode ser acompanhado na figura 3.22.

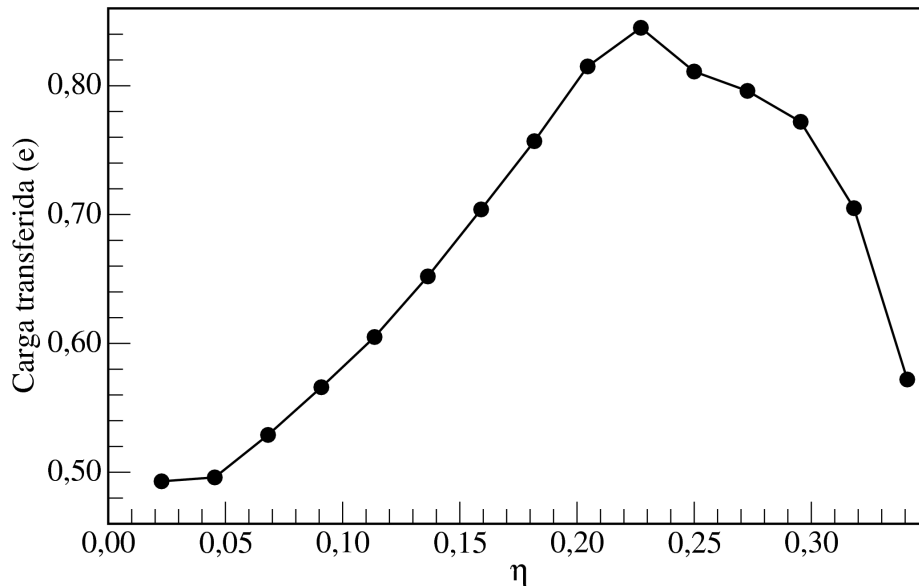


Figura 3.22: Carga transferida do fio de Ni para o nanotubo (11,0) em função do achatamento.

Para esse sistema, a quantidade de carga transferida nos dois mínimos de energia difere

bastante, passando de $0,44e$ para $0,79e$ quando passamos do sistema com o CNT perfeito para a estrutura autoachatada. Fazendo uma projeção, esses dados mostram que teríamos $1e/\text{nm}$ sendo injetado no CNT para o mínimo global e $1,8e/\text{nm}$ no mínimo autoachatado. Em termos percentuais, isso significa um aumento de 80% na quantidade de carga transferida de uma situação para a outra. Comparando-se com o outro sistema investigado que também apresentou um mínimo local autoachatado, $\text{Ni}_2@\text{CNT}(8,0)$, este teve um aumento de apenas 20% da estrutura sem achatamento para a autoachatada.

Para explicar esse aumento relativo da transferência de carga para esse sistema, temos a dependência da quantidade de elétrons nos orbitais de valência do níquel com o achatamento do CNT, vista na figura 3.23.

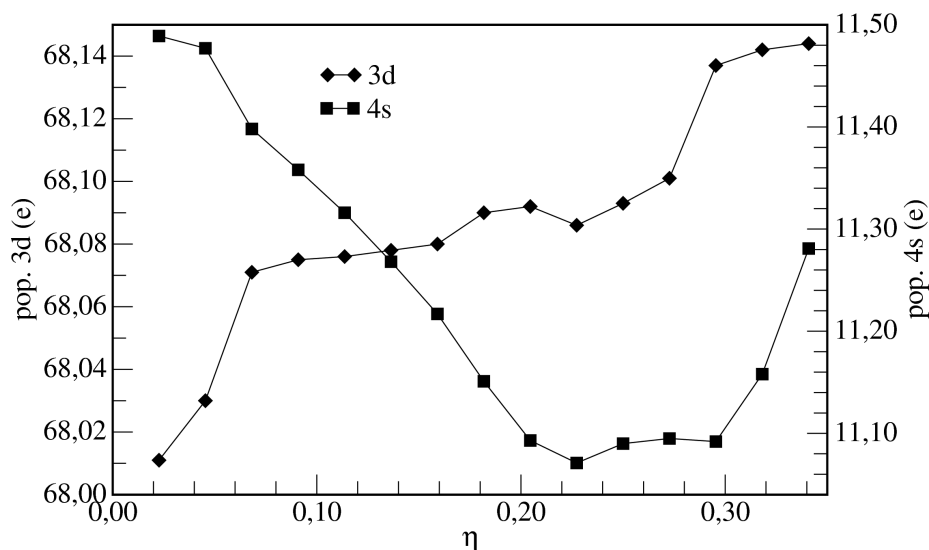


Figura 3.23: População eletrônica dos orbitais $3d$ e $4s$ para o sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)$ em função do achatamento.

Como podemos facilmente notar, a população eletrônica no orbital $3d$ apresentou a mesma características dos demais sistemas: sempre crescente. Portanto, a explicação para o aumento relativo da carga injetada no CNT deve vir da dependência da população em $4s$. Primeiramente, para justificar a grande taxa de variação apresentava pela curva da

transferência de carga até $\eta = 0,23$, foram comparadas as inclinações das populações em $3d$ e $4s$ entre $0,07 < \eta < 0,23$, que é o intervalo onde ambas possuem um comportamento praticamente linear com η . Feito o ajuste linear (não mostrado no gráfico), viu-se que a inclinação da população $4s$ é 18 vezes maior que inclinação para a $3d$. Isso significa que os elétrons $4s$ saem de seu orbital a uma taxa muito maior que chegam elétrons em $3d$. Os elétrons que não participam da transferência interna $4s \rightarrow 3d$ vão para o CNT, elevando a taxa de variação da transferência de carga para $\eta < 0,23$. A partir daí, a população em $4s$ fica praticamente estagnada (com exceção dos dois últimos pontos, mas estes já apresentam uma energia muito maior que qualquer outra anterior do gráfico) e a população em $3d$ continua a crescer. Isso é um indício que depois que o CNT recebeu o máximo de carga que ele suportaria, este começa a “devolver” os elétrons que vão para os orbitais $3d$. Isso explica porque houve uma leve redução na carga transferida de $\eta = 0,23$, que é o máximo da transferência de carga para $\eta = 0,27$, que é o mínimo de energia.

Mesmo com a grande transferência de carga obtida para esse caso, a contribuição dos elétrons dos carbonos para a condução eletrônica não é comparável à dos elétrons $3d$, como pode ser verificado pela figura 3.24.

Novamente a densidade de estados revela que os elétrons $3d$ de *spin down* são os principais condutores para o material.

Propriedades magnéticas

Dentro do intervalo $0,07 < \eta < 0,27$, a população eletrônica nos orbitais $3d$ teve um crescimento praticamente nulo. O aumento da quantidade de elétrons nesse intervalo foi inferior a $0,02e$ e uma vez que os elétrons $3d$ são os responsáveis pelo surgimento do momento magnético, como resultado temos que nesse intervalo não houve variação significativa de μ , como pode ser visto na figura 3.25. Após esse intervalo tem-se uma queda brusca no valor do momento magnético mas os valores da energia para esses pontos

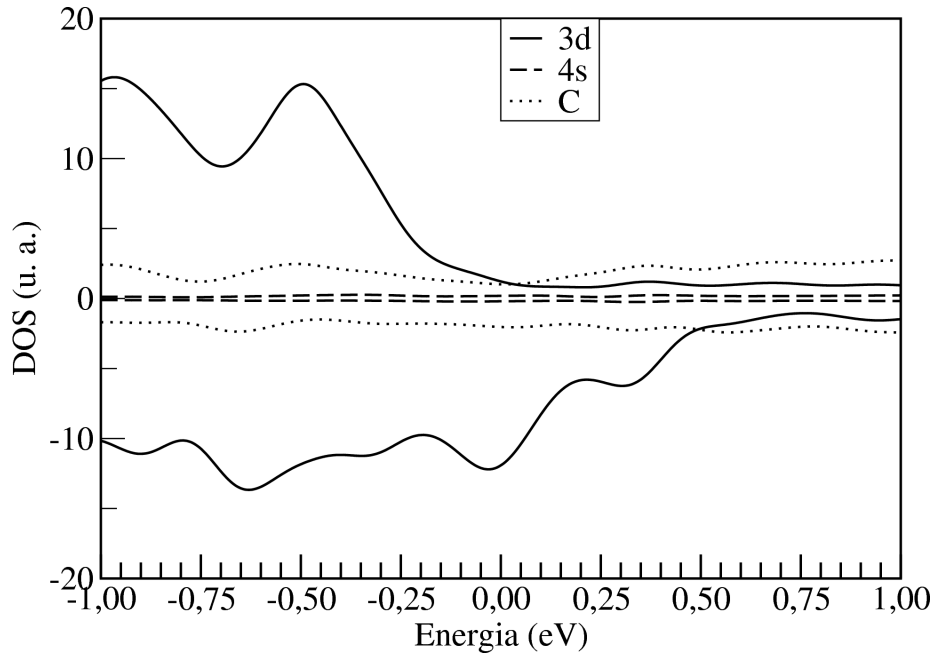


Figura 3.24: DOS projetada nos orbitais $3d$, $4s$ e nos elétrons dos carbonos para o sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)$ autoachatado.

estão muito acima dos demais pontos, como visto anteriormente na figura 3.20.

Apesar de que em boa parte do gráfico o momento magnético não apresenta uma variação apreciável, ao se comparar o valor de μ para as estruturas sem achatamento ($\mu = 4,28 \mu_B$) e autoachatada ($\mu = 3,40 \mu_B$), temos uma redução de 21%. Ainda pelo gráfico da figura 3.25 nota-se que o mínimo de energia ($\eta = 0,27$) está localizado no final do intervalo onde não há uma variação apreciável de μ . Isto é, observamos, neste caso mais realista, a mesma fenomenologia descrita anteriormente: há uma passagem para um estado com o momento magnético bastante reduzido através da aplicação de uma pressão radial.

Diferentemente dos demais casos estudados, esse sistema mostrou que os elétrons $4s$ contribuíram para diminuir o momento magnético gerado pelos elétrons $3d$, a exemplo do que houve no caso para esse mesmo sistema sem o achatamento do CNT (ver tabela 3.5), para todos os níveis de achatamento investigados, porém essa contribuição negativa para o

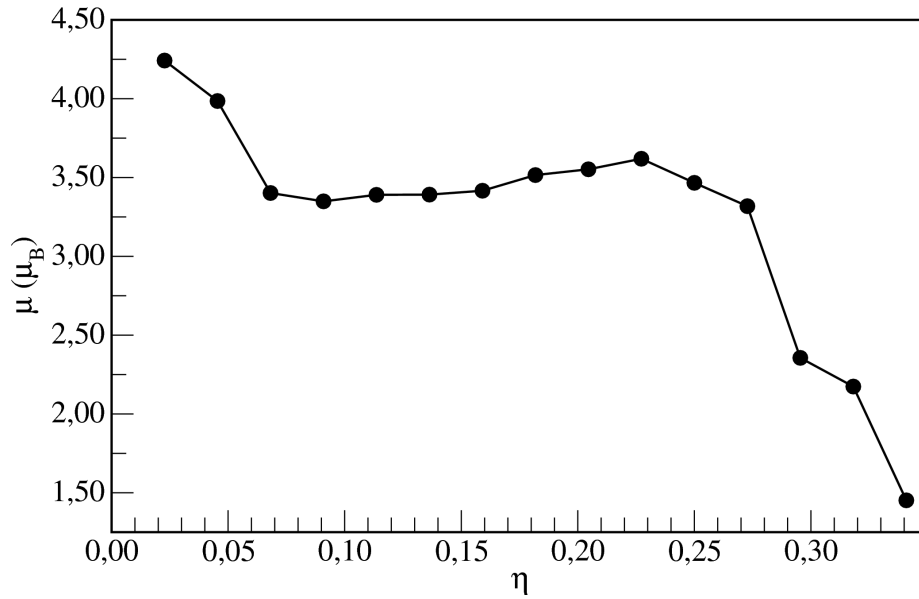


Figura 3.25: Dependência dos momentos magnéticos com o achato para o sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)$.

momento magnético é bem pequena comparada ao valor gerado pelo desemparelhamento dos elétrons $3d$, assim como no caso sem achato, de forma que a curva $\mu_{3d} \times \eta$ (não mostrada no texto) é essencialmente a mesma da figura 3.25.

Como se comportam as propriedades que vem sendo estudadas até agora se em vez de um CNT de parede simples tivermos um de parede dupla? A interação entre as paredes influenciará nos resultados? Na próxima seção investigaremos esse tipo de sistema sob a mesma ótica dos anteriores.

3.4 O caso dos nanotubos de parede dupla

3.4.1 Introdução

Até agora, em todas as estruturas analisadas encontramos as mesmas características gerais: se o CNT apresenta um diâmetro suficientemente grande para abrigar um fio de

níquel uniforme e ainda sobrar espaço interno, ao se aplicar uma pressão radial pode-se encontrar uma estrutura deformada metaestável; sempre há uma transferência de carga $\text{Ni} \rightarrow \text{C}$, que apresenta um máximo bem próximo ao nível de achatamento necessário para se atingir o mínimo de energia; e, por fim, também sempre encontramos um emparelhamento dos elétrons $3d$ que gera uma redução do momento magnético da estrutura autoachatada em relação à correspondente sem achatamento. As diferenças nos resultados residiam em características mais “finas”, como a diferença de energia entre os mínimos com o CNT perfeito e achatado, que parece depender da quantidade de espaço vazio entre o fio e a parede do CNT; a transferência de carga interna $4s \rightarrow 3d$ que no sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)$ não acontece próximo ao mínimo local de energia e a contribuição para a formação do momento magnético, que para os sistemas $\text{Ni}_2@\text{CNT}(8,0)$ e $\text{Ni}_8@(9,0)$ vem apenas dos elétrons $3d$, e, para $\text{Ni}_8@(11,0)$, os elétrons $4s$ apresentam uma pequena contribuição que visa reduzir o valor do momento magnético.

Fazer novos cálculos aumentando-se o diâmetro do tubo e/ou engrossando-se o fio de níquel provavelmente apenas reproduzirá qualitativamente os mesmos resultados obtidos anteriormente, mas com variações nos valores obtidos. Um CNT de parede dupla pode ser mais conveniente experimentalmente que um de parede simples porque o primeiro previne com mais eficiência um possível fechamento da entrada do CNT, o que impediria um preenchimento uniforme. De fato, em boa parte dos resultados experimentais para o encapsulamento de fios metálicos usa-se CNTs desse gênero [29–31]. Portanto, para nos aproximarmos dos sistemas obtidos experimentalmente, pretendemos agora investigar essas mesmas propriedades para o caso onde o fio é encapsulado por um CNT de parede dupla. Com isso, aproximamos ainda mais nossos modelos teóricos das estruturas reais.

3.4.2 Metodologia aplicada

Para esse sistema, o fio adotado foi novamente o composto por 8 átomos e o CNT interno foi o (11,0), já que esse é, até agora, o que mais se aproxima das estruturas obtidas experimentalmente. Para a escolha do CNT externo levou-se em conta dois fatores: quiralidade e distância entre as paredes dos CNTs.

Para que o parâmetro de rede não sofresse alterações, decidiu-se por utilizar um CNT *zigzag*, e para se ter uma distância entre as paredes compatível com a distância interplanar do grafite, optou-se pelo CNT(20,0), que possui um diâmetro de 15,9 Å. Um desenho esquemático é mostrado na figura 3.26 . Esse mesmo critério foi usado para explicar, utilizando-se a DFT, os resultados experimentais de fios de molibdênio encapsulados por CNTs de parede dupla [30].

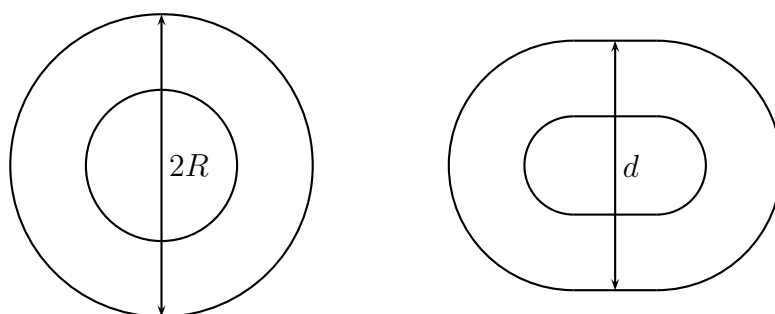


Figura 3.26: Formas da seção reta transversal para o nanotubo de parede dupla perfeito (esquerda) e o modelo adotado para simular o achatamento radial do nanotubo (direita).

Como a quantidade de átomos do sistema aumentou consideravelmente em comparação com sistemas anteriores, tornou-se computacionalmente inviável se investigar o achatamento como foi feito anteriormente (passo-a-passo partindo de uma estrutura sem achatamento). Além disso, estamos interessados em localizar um mínimo estável achatado e comparar suas propriedades com a estrutura correspondente sem achatamento. Com isso, fizemos cálculos apenas para duas situações: a primeira com os CNTs perfeitos e a segunda com ambos os CNTs achatados, sendo que a geometria do CNT interno inicial foi a

autoachatada do sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)$ com o fio concêntrico ao CNT.

Para simular a pressão radial exercida sobre o sistema, foram utilizados vínculos apenas nas coordenadas dos átomos do CNT externo, deixando-se os demais livres para encontrar a geometria de menor energia. Na determinação da posição dos átomos de carbono do CNT externo, optou-se por fazer com que a distância entre os planos dos CNTs interno e externo ficasse com um valor próximo ao correspondente na situação com os CNTs perfeitos.

Com relação aos parâmetros da simulação, ainda foi mantido o mesmo critério de força utilizado na seção anterior ($0,10 \text{ eV}/\text{\AA}$). Em virtude do aumento do sistema como um todo, optamos em reduzir o tamanho da base, passando a ser utilizada a DZ, assim como uma redução no número de pontos k usados para se discretizar a primeira BZ, sendo que a amostragem contou agora com 26 pontos ao longo da zona. A redução no tamanho da base deve provocar mudanças quantitativas nos resultados em comparação com os que seriam obtidos com uma base maior, ou seja, perdemos um pouco de precisão nos valores obtidos, mas qualitativamente as propriedades permanecem inalteradas.

3.4.3 Resultados para o sistema perfeito e achatado

Aqui serão mostrados os resultados para o fio de 8 átomos de níquel encapsulado por um CNT de parede dupla em duas situações: ambos os tubos perfeitos e ambos achatados conforme descrição feita na subseção anterior.

Propriedades estruturais

Os cálculos mostraram que os parâmetros de rede dos dois sistemas tiveram valores bem próximos um do outro, tendo uma diferença inferior a $0,02 \text{ \AA}$ entre eles. A geometria dos dois sistemas pode ser visualizada na figura 3.27.

Pode-se verificar que os fio continuam alinhados com os eixos dos CNTs e que sua forma ainda é preservada, ou seja, o fio não sofre deformações significativas.

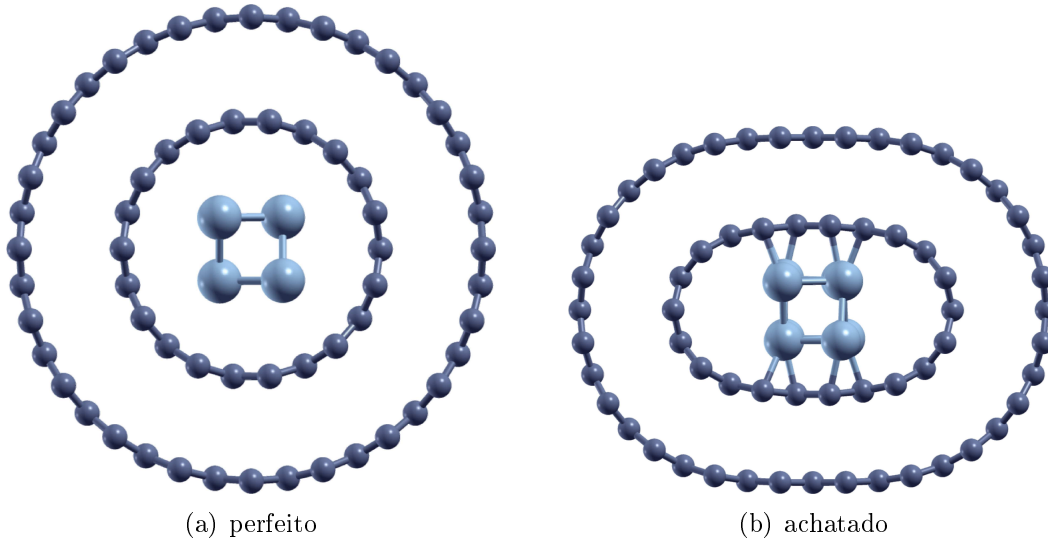


Figura 3.27: Geometrias para o sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)@\text{CNT}(20,0)$ com os nanotubos perfeitos e ambos achatados.

Em termos de energia, os cálculos mostraram que a estrutura achatada é a mais estável, porém a diferença de energia entre as duas estruturas não é conclusiva, haja visto a perda da qualidade da base utilizada nos cálculos (o critério de força menos rigoroso também contribui para a perda de precisão). Apesar disso, podemos inferir que a estrutura achatada é estável por pelo menos duas razões: a estrutura $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)$ é estável sem a aplicação dos vínculos e a distância entre os planos dos CNTs está dentro do intervalo de ação das forças de van der Waals, ou seja: a interação entre o fio e o CNT interno é forte o suficiente para mantê-lo achatado e este mantém o CNT externo também achatado por causa das forças de van der Waals.

Verificamos a seguir a predição acerca da transição para o estado não-magnético com a deformação. Antes, porém, descreveremos brevemente as propriedades eletrônicas.

Propriedades eletrônicas

Como aconteceu em todos os casos estudados anteriormente, houve uma transferência de carga $\text{Ni} \rightarrow \text{C}$ em ambos os sistemas para o CNT de parede dupla. A carga transferida ficou completamente distribuída no CNT interno, sendo que não houve alteração na população eletrônica no CNT externo. Os valores das cargas recebidas em cada CNT podem ser vistos na tabela 3.6.

Tipo de nanotubo	Carga transferida (e)	$3d$ (e)	$4s$ (e)
perfeito	0,77	70,03	9,21
achatado	2,14	69,85	8,01

Tabela 3.6: Valores da carga transferida por célula unitária e as populações eletrônicas dos orbitais $3d$ e $4s$ do sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)@\text{CNT}(20,0)$.

Nota-se que a geometria com os CNT achatados (ver figura 3.27(b)) proporciona uma transferência de carga quase três vezes maior¹ que o sistema com os CNTs perfeitos (ver figura 3.27(a)). Ainda observando a tabela 3.6, percebe-se que ao passar da estrutura com os CNTs perfeitos para a geometria com os mesmos achatados, a população eletrônica no orbital $3d$ permanece praticamente constante, enquanto que no orbital $4s$ há uma redução significativa, perdendo-se cerca de $1,2e$ nesse orbital. Podemos então inferir que para essa estrutura toda a carga injetada no CNT vem dos elétrons $4s$. Não é possível determinar se há ou não uma transferência interna $4s \rightarrow 3d$ como anteriormente porque não temos a dependência da população eletrônica em função do achatamento.

¹É importante lembrar que esses valores não são conclusivos devido à redução da qualidade do cálculo mencionada na subseção anterior. Um cálculo realizado com uma base mais ampla produziria os mesmos resultados qualitativos (como mencionado anteriormente), mas os valores tenderiam a ser diferentes dos que constam na tabela 3.6.

Propriedades magnéticas

O outro aspecto interessante da fenomenologia é a mudança no valor do momento magnético do sistema. Como as transferências de carga são realizadas exclusivamente entre o fio e o CNT interno, o encapsulamento realizado por um CNT de parede dupla não deve afetar a tendência geral que vinha sendo verificada para o momento magnético nos demais sistemas investigados nas seções anteriores, uma vez que o comportamento das populações eletrônicas nos orbitais $3d$ e $4s$ não foi afetado pela presença do CNT externo. De fato, os cálculos mostraram que há uma redução² no valor do momento magnético do sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)@\text{CNT}(20,0)$ quando comparamos a situação sem achatamento (ver figura 3.27(a)) com a estrutura achatada (mostrada na figura 3.27(b)). Novamente os elétrons $3d$ são os responsáveis pelo surgimento de μ , contribuindo com 97% do valor obtido.

Com todos os resultados mostrados anteriormente podemos inferir então que, uma vez que um CNT consiga encapsular um fio uniforme de níquel, é possível que se possa obter uma estrutura autoachatada estável apenas aplicando-se uma pressão radial nesse sistema. Mas será que esses resultados se manterão caso em vez de um fio de níquel tivermos outro material? Para responder a esse questionamento, também fizemos cálculos para o encapsulamento de um fio de ferro em um CNT, cujos resultados serão mostrados na próxima subseção.

²Novamente por causa da escolha da base os valores para os momento magnéticos estão muito distantes dos encontrados para os sistemas anteriores. Neste caso, os valores para o momento magnético foram $6,92 \mu_B$ e $0,00 \mu_B$ para as geometrias sem e com achatamento, respectivamente. Os valores com uma base mais adequada devem ser diferentes destes mas, a exemplo do que foi mencionado para a energia, a ordem deve ser mantida, ou seja, deve haver mesmo uma redução no momento magnético.

3.5 O encapsulamento de nanofios de ferro

3.5.1 Introdução

As seções anteriores mostraram que os principais resultados se mantinham válidos não importando o tamanho do fio ou se o CNT era de parede simples ou dupla. Todos apresentavam essencialmente os mesmos resultados, com exceção do mínimo local achatado para o sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(9,0)$ mas este não possuía espaço interno grande o bastante para fazer valer a competição energética entre compressão e formação de ligações. Com isso, podemos inferir que um fio de 8 átomos encapsulado por um $\text{CNT}(11,0)$ é suficiente para descrever os resultados qualitativos tanto de fios mais grossos quanto de CNTs de parede dupla.

3.5.2 Metodologia aplicada

O modelo para o fio de ferro é o mesmo utilizado para o de níquel. Para esse sistema, a exemplo de como procedeu-se com o $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)@\text{CNT}(20,0)$, simulamos apenas duas geometrias: uma com o CNT perfeito, e outra com o CNT achatado no mesmo grau onde obteve-se o mínimo local para o sistema $\text{Ni}_8@\text{CNT}(11,0)$ e deixou-se o sistema relaxar e encontrar a geometria de menor energia, ou seja, não foram aplicados vínculos no cálculo. Foi investigada apenas a situação onde o fio encontrava-se concêntrico ao CNT.

Os parâmetros utilizados no cálculo foram os mesmos empregados na segunda seção: base de funções DZP, critério de força para otimização de geometria de $0,04\text{ eV}/\text{Å}$ e 51 pontos k na discretização da BZ.

3.5.3 Resultados para o sistema perfeito e achatado

Os resultados para o caso do fio de ferro encapsulado também serão organizados na mesma sequência dos anteriores.

Propriedades estruturais

O parâmetro de rede dos sistemas com o CNT perfeito e achatado ficaram bem próximos um do outro, tendo uma diferença inferior a $0,03 \text{ \AA}$ entre eles. Comparando-se com o parâmetro de rede do sistema com o fio de níquel encapsulado, percebemos que o parâmetro de rede do sistema $\text{Fe}_8\text{CNT}(11,0)$ se aproxima mais do valor encontrado para o CNT vazio, indicando que este fio se ajustou melhor à célula unitária do CNT.

Como citado na subseção sobre a metodologia particular a $\text{Fe}_8\text{@CNT}(11,0)$, não foram empregados vínculos no cálculo da estrutura achatada, e como resultado obteve-se uma geometria ainda achatada que pode ser vista ao lado da geometria para o sistema com o CNT perfeito na figura 3.28.

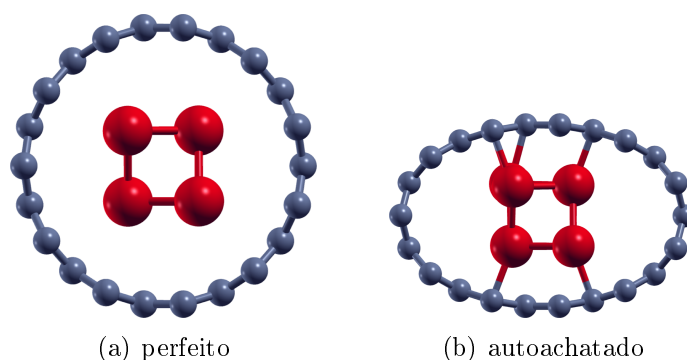


Figura 3.28: Estruturas relaxadas para $\text{Fe}_8\text{@CNT}(11,0)$.

Nota-se que também para o fio de ferro este permanece sem deformações dentro do CNT não importando a forma da seção reta. A energia fornecida pelos cálculos mostrou que essas duas estruturas são degeneradas, ou seja, uma vez conseguido o preenchimento uniforme do CNT, ao se aplicar uma pressão radial no sistema com o CNT perfeito, como mostrado

na figura 3.28(a), obtém-se a estrutura mostrada em 3.28(b) que é tão estável quanto a anterior. Esse resultado difere um pouco do resultado obtido para o sistema equivalente utilizando-se o níquel, ou seja, o sistema Ni₈@CNT(11,0). Lá a estrutura autoachatada se localizava em um mínimo de energia acima do mínimo global que era a estrutura sem nenhum achatamento. Isso nos leva a questionar se outros metais de transição poderiam gerar estruturas com energias menores para a situação achatada.

Propriedades eletrônicas

Energeticamente, as duas estruturas mostradas na figura 3.28 são equivalentes, mas eletronicamente apresentam diferenças, o que facilita a sua identificação experimental. Para começar, a transferência de carga entre ferro e CNT é ligeiramente maior para a estrutura autoachatada, como pode ser acompanhado na tabela 3.7.

Forma do nanotubo	Carga transferida (e)	$3d$ (e)	$4s$ (e)
perfeito	0,76	52,10	11,14
achatado	0,99	52,08	10,93

Tabela 3.7: Valores da carga transferida por célula unitária e as populações eletrônicas dos orbitais $3d$ e $4s$ do sistema Fe₈@CNT(11,0).

Assim como aconteceu em todos os casos investigados para o fio de níquel, os elétrons $4s$ do ferro também são os responsáveis pela transferência de carga Fe \rightarrow C, já que a população eletrônica em $3d$ ficou essencialmente constante e a população $4s$ perdeu cerca de $0,22e$ na passagem da estrutura com o CNT perfeito para a autoachatada, que é praticamente a totalidade da diferença entre as duas transferências de carga. Fazendo uma projeção para um sistema mais estendido, a estrutura autoachatada proporcionaria uma transferência de aproximadamente $2,25e/\text{nm}$ contra $1,72e/\text{nm}$ da correspondente com o CNT perfeito. A razão desses dois valores nos dá um fator de 1,3 vezes mais carga sendo injetada no CNT por unidade de comprimento para o sistema autoachatado.

Propriedades magnéticas

Além da carga injetada no CNT, o magnetismo do material pode ser de grande valia para a determinação experimental do sistema, como vinha sendo sugerido nas seções anteriores. Para o sistema $\text{Fe}_8\text{@CNT}(11,0)$ há um grande desemparelhamento eletrônico no orbital $3d$ que eleva muito o valor do momento magnético em comparação com os resultados obtidos para o fio de níquel. Os dados fornecidos pelos cálculos das estruturas do fio de ferro encapsulados pelos CNTs perfeito e achatado podem ser vistas na tabela 3.8.

Forma do nanotubo	μ (μ_B)	μ_{3d} (μ_B)	μ_{4s} (μ_B)
perfeito	22,65	22,24	0,45
achatado	20,22	20,86	-0,18

Tabela 3.8: Valores do momento magnético total por célula unitária e as contribuições devido aos orbitais $3d$ e $4s$ para o sistema $\text{Fe}_8\text{@CNT}(11,0)$.

Em valores relativos, a passagem da estrutura com o CNT perfeito para a autoachatada gera uma redução de 11% no momento magnético. Com esse valor, talvez a investigação da existência desse mínimo por meio das propriedades eletrônicas seja mais vantajosa.

Para as três propriedades analisadas, o fio de ferro sob encapsulamento mostrou as mesmas características do fio de níquel nas mesmas condições. Isso pode ser um indício de que vários metais de transição podem ser usados para formar estruturas autoachatadas como as mostradas nesta seção, bem como nas anteriores.

Os resultados apresentados neste capítulo foram publicados na *Physical Review B*. Uma cópia desse artigo encontra-se presente no final deste texto.

Capítulo 4

Aglomerados encapsulados por nanotubos de carbono

“Você invade mais um lugar onde eu não vou.”

Nando Reis - Relicário

4.1 Introdução

Nanopartículas dentro de CNTs são um alvo muito procurado tanto por experimentalistas como por teóricos. Desenvolver e aplicar técnicas que permitam colocar um pequeno aglomerado de átomos dentro de um tubo ou o estudo dos efeitos de confinamento na geometria ou ainda na estrutura eletrônica do sistema são exemplos de motivações para essa linha de pesquisa.

Vários trabalhos experimentais e teóricos dentro desse contexto já foram realizados utilizando diversos tipos de metais de transição, como por exemplo ferro [42–52], cobalto [53], prata [54], paládio [55], níquel [56] entre outros. Como exemplos aglomerados encapsulados por CNTs, temos a figura 4.1.

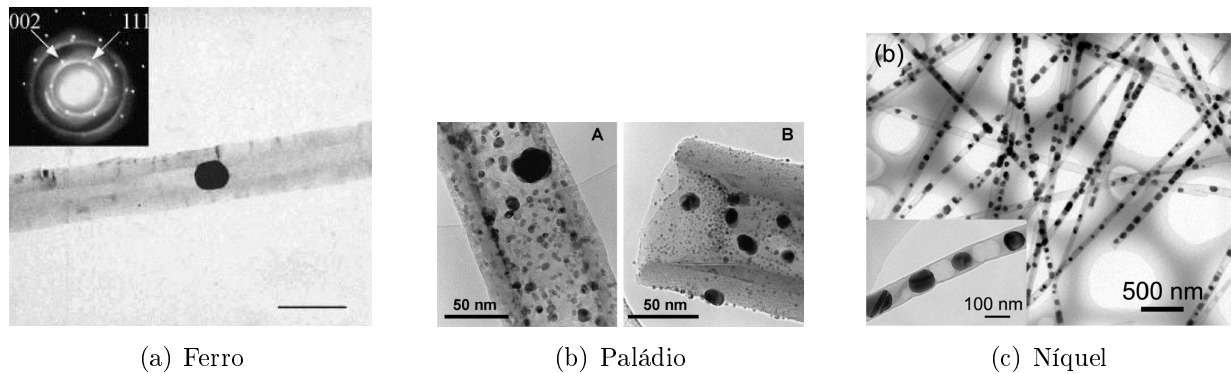


Figura 4.1: Alguns exemplos de aglomerados encapsulados por nanotubos de carbono observados experimentalmente.

A estrutura do metal encapsulado pelo CNT varia desde um completo preenchimento [45–47; 57] até fios quase unidimensionais [42; 43; 50; 51; 53; 54]. Em muitos desses trabalhos, o foco principal é o estudo da variação das propriedades magnéticas do metal no interior do CNT em relação à sua forma *bulk*. Observa-se, assim, um aumento no valor do momento magnético devido a baixa dimensionalidade do material encapsulado. E o que ocorre quando o metal não apresenta magnetismo na forma *bulk* e é colocado no CNT na estrutura de um aglomerado de poucos átomos? A interação com o CNT e as dimensões reduzidas podem levar ao aparecimento de um momento magnético?

Mas próximas seções procuraremos responder essas perguntas usando modelos para aglomerados de cobre e prata.

4.2 Modelos para os aglomerados de cobre e prata

Pelo fato do cobre e a prata estarem na mesma coluna da tabela periódica, eles possuem uma configuração eletrônica bastante semelhante. A camada de valência de ambos é da forma $(n - 1)d^{10}ns^2$, com $n = 4$ para o cobre e $n = 5$ para a prata. Isso implica em dizer que ambos possuem propriedades químicas e físicas muito parecidas. Como exemplo dessa semelhança, podemos citar a geometria dos aglomerados para poucos átomos. Cálculos

de primeiros princípios [58] mostraram que o cobre e a prata possuem geometrias completamente equivalentes quando o número de átomos no aglomerado varia de três a onze, com exceção dos aglomerados com nove átomos. Para fins de estudo, escolhemos os aglomerados com oito átomos por possuírem uma geometria que poderia ficar relativamente bem acomodada dentro de um CNT. Na figura 4.2 podemos visualizar as estruturas, que podem ser entendidas como um dímero disposto ortogonalmente com relação à aresta de um octaedro.

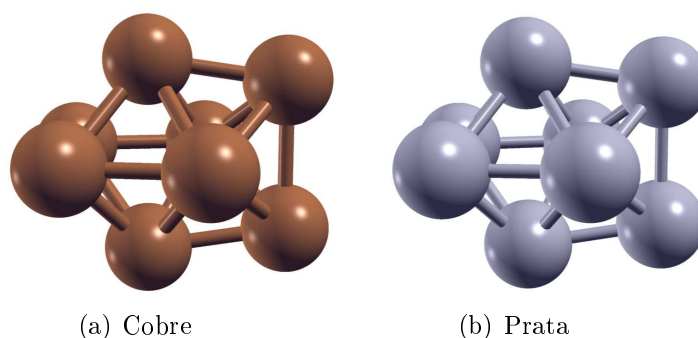


Figura 4.2: Geometrias de menor energia para aglomerados de oito átomos de cobre e prata.

Apesar de os cálculos realizados em [58] terem sido feitos sem levar em conta polarizações de *spin*, nossos resultados mostraram que as estruturas representadas na figura 4.2 não apresentam momento magnético. Os outros parâmetros relevantes como energia, comprimentos de ligação e ângulos também foram comparados e observou-se uma boa concordância entre ambos os resultados. Isso nos permitiu aplicar a mesma metodologia usada para os aglomerados no estudo dos sistemas $\text{Cu}_8@\text{CNT}(6,6)$ e $\text{Ag}_8@\text{CNT}(6,6)$, o que será detalhado nas próximas seções.

4.3 Metodologia aplicada

Os aglomerados foram colocados dentro dos CNTs de maneira que o centro de massa do tubo coincidissem com o centro de massa do aglomerado. Para evitar interações indesejadas, foi criada uma célula onde tanto o tubo quanto o aglomerado estavam separados de suas replicações periódicas por uma distância superior a 10 \AA . A célula unitária de ambos os sistemas (antes do cálculo de relaxação) pode ser vista na figura 4.3.

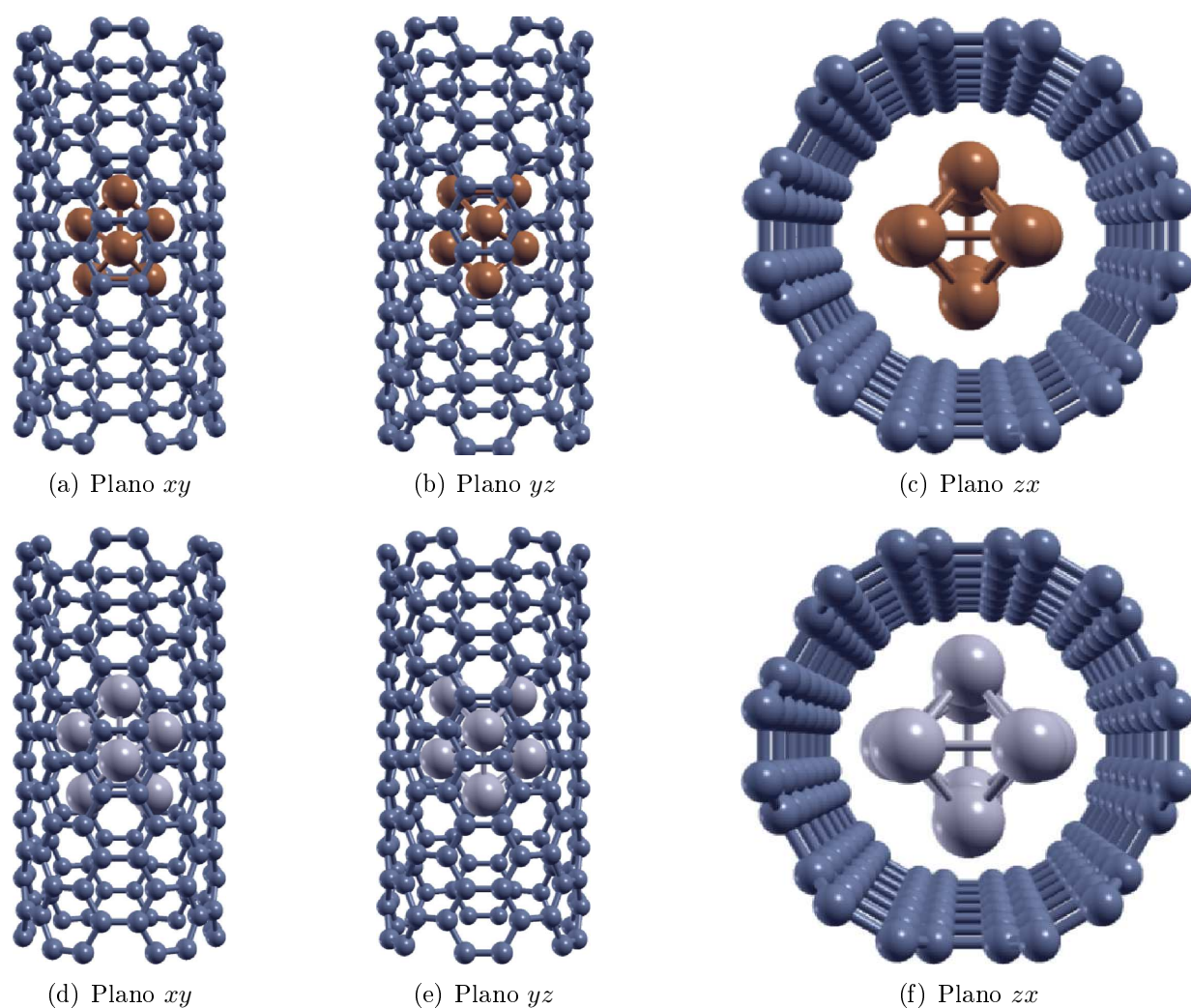


Figura 4.3: Geometrias iniciais (não relaxadas) para os sistemas $\text{Cu}_8@ \text{CNT}(6,6)$ (superior) e $\text{Ag}_8@ \text{CNT}(6,6)$ (inferior).

Como o parâmetro de rede do sistema no espaço real é grande, o correspondente no espaço recíproco será pequeno, permitindo o uso de poucos pontos k para a descrição da primeira BZ, onde foram gerados 10 pontos k a partir do esquema de MP [22], como feito anteriormente, sendo que o ponto Γ foi excluído através do deslocamento da amostragem de pontos k na BZ [59]. As geometrias foram consideradas relaxadas quando o maior módulo da força sobre os átomos atingia um valor inferior a $0,04\text{ eV}/\text{\AA}$.

4.4 O caso do cobre

4.4.1 Propriedades estruturais

A geometria relaxada do sistema $\text{Cu}_8@\text{CNT}(6,6)$ pode ser vista na figura 4.4. Podemos notar que não houve grandes mudanças estruturais em comparação com a geometria inicial observada em 4.3, apenas uma leve rotação do aglomerado no eixo x , (visto mais claramente na figura 4.4(b)). Percebe-se também que o CNT não sofreu nenhuma alteração com relação à sua forma, mesmo na região em volta da nanopartícula. O comprimento médio das ligações Cu–Cu é de $2,47\text{ \AA}$, e a menor distância entre um átomo de cobre e a parede do CNT é de $2,53\text{ \AA}$.

4.4.2 Propriedades eletrônicas e magnéticas

As propriedades magnéticas do sistema $\text{Cu}_8@\text{CNT}(6,6)$ mostraram-se muito surpreendentes, uma vez que o cálculo realizado para o aglomerado livre revelou a ausência de *spins* desemparelhados. Porém, quando o aglomerado é encapsulado pelo CNT, surge um momento magnético total por célula unitária de $0,99\mu_B$. Através da análise populacional, descobriu-se que os átomos de cobre contribuem com cerca de $0,87\mu_B$, o que significa que o CNT contribuiu com aproximadamente 12% para o momento magnético total desse sis-

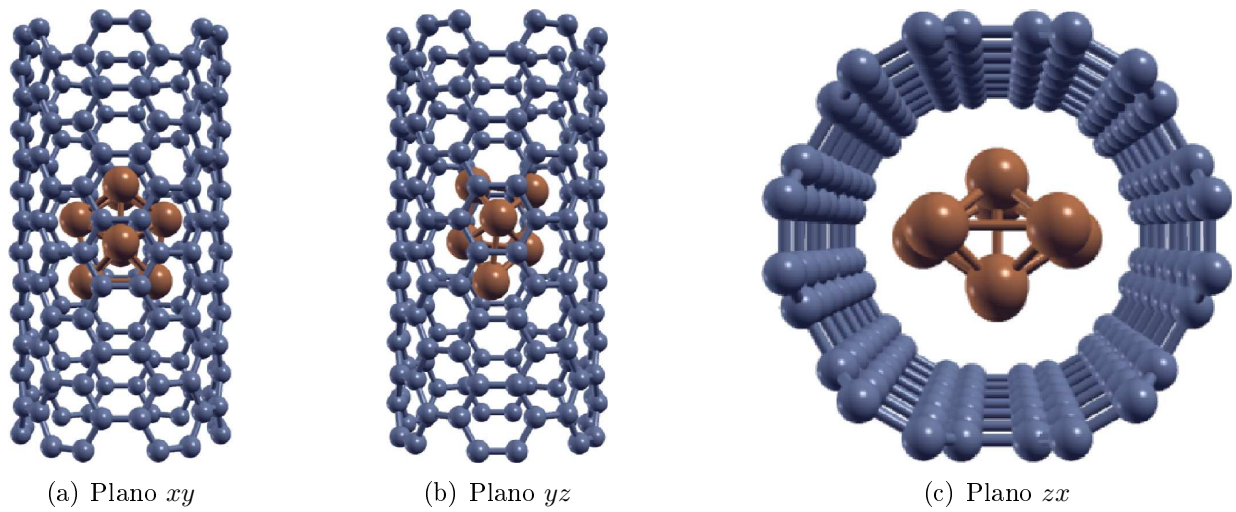


Figura 4.4: Geometrias relaxadas para o sistema $\text{Cu}_8@\text{CNT}(6,6)$.

tema. Para ilustrar essa pequena contribuição, a figura 4.5 mostra as densidades de *spin up* e *spin down* para um isovalor de $1,0 \times 10^{-4} e/\text{bohr}^3$.

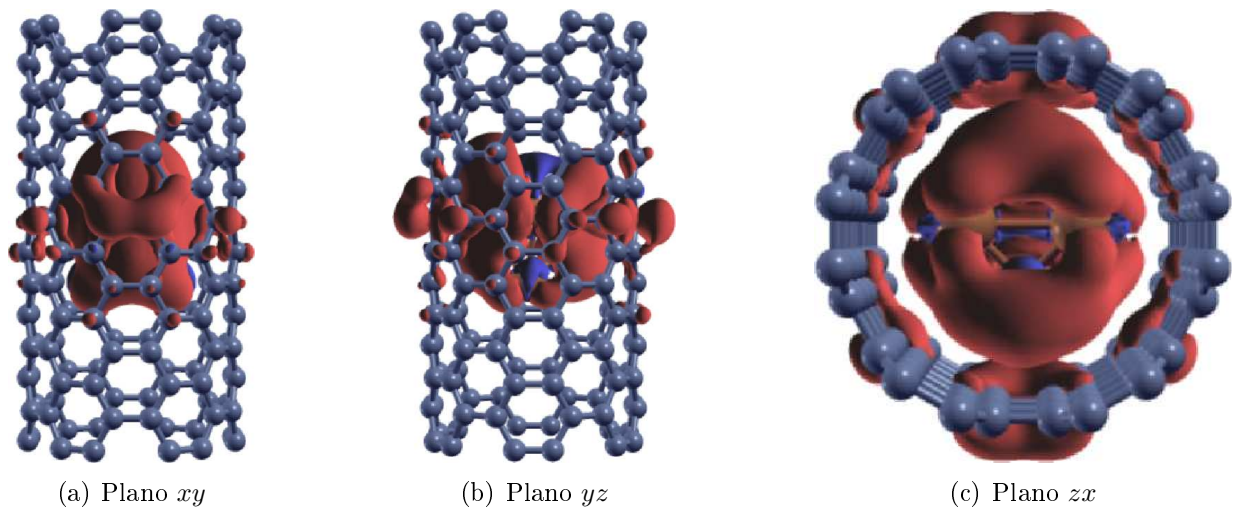


Figura 4.5: Isosuperfícies de *spin* para o sistema $\text{Cu}_8@\text{CNT}(6,6)$. O *spin up* está representado pela cor vermelha e o *spin down* pela azul.

Pode-se notar que a densidade de elétrons *up* está praticamente toda localizada sobre a nanopartícula, porém há também elétrons de *spin up* com esse mesmo isovalor nos átomos

de carbono do tubo que estão mais próximos do aglomerado, e ao se afastar da nanopartícula, a densidade de *spin* desaparece. Em particular, existem átomos de carbono com uma extensa isosuperfície no exterior do tubo, mostrando que o aglomerado metálico conseguiu quebrar a degenerescência de *spin* do CNT.

Ao analisar a população eletrônica a fim de determinar quais os orbitais que estão contribuindo mais significativamente, nota-se que a maior parte do momento magnético total está localizada nos elétrons 4s do cobre, o que não é um comportamento muito típico para metais de transição. Isso se deu provavelmente por causa do forte confinamento experimentado pelo aglomerado, que induziu uma transferência de carga para o CNT ($0,32 e$), gerando um desemparelhamento nos elétrons do aglomerado.

Esses aspectos são confirmados pela análise dos estados eletrônicos. A figura 4.6 mostra a estrutura de faixas do sistema, na qual distinguem-se quatro faixas totalmente sem dispersão no intervalo 0,4 eV em torno da energia de Fermi (definida na origem da escala de energia). A transferência de carga fez com que uma delas ficasse junto ao nível de Fermi.

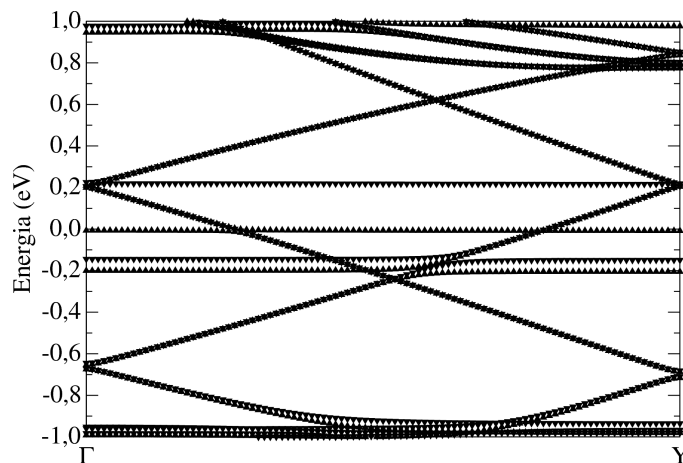


Figura 4.6: Estrutura de faixas para o sistema $\text{Cu}_8\text{@CNT}(6,6)$. Na figura, os símbolos ▲ representam o *spin up*, enquanto que os ▼, o *down*.

A figura 4.7 mostra as projeções desses estados nos átomos de carbono e cobre. Como

esperado, nos valores de energia coincidentes com as energias das linhas horizontais há uma predominância da contribuição dos átomos de cobre¹. Percebe-se ainda que os estados do cobre tendem a quebrar a degenerescência de *spin* do CNT, quando estes estão sobre o mesmo valor de energia. Sobre as linhas com dispersão linear da estrutura de faixas, a DOS projetada mostra que elas referem-se inteiramente aos estados eletrônicos do CNT, e nelas ainda é preservada a degenerescência de *spin*.

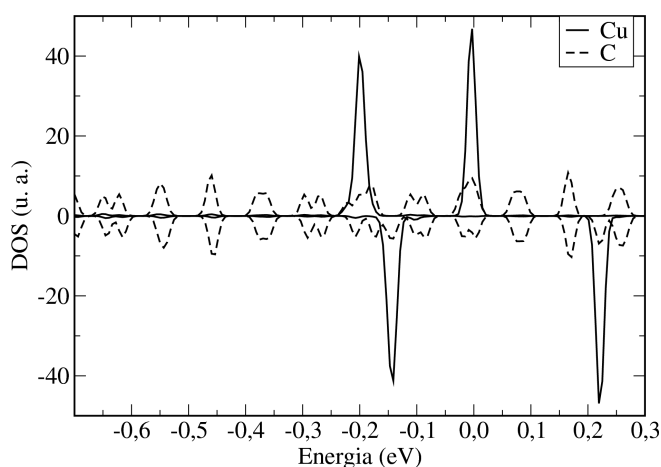


Figura 4.7: DOS projetada para o sistema $\text{Cu}_8@\text{CNT}(6,6)$. Na figura, os estados dos *spins up* estão na parte positiva da DOS, enquanto que os estados dos *spins down* estão na região negativa. O nível de Fermi foi colocado em 0 eV.

Uma análise mais cuidadosa pode ser feita projetando-se a densidade de estados nos orbitais $3d$ e $4s$ dos átomos de cobre. Isso é mostrado na figura 4.8. Notamos claramente ambos os orbitais contribuem de maneira equivalente para a formação dos estados localizados, sendo os elétrons $3d$ os que detêm mais estados nos picos localizados abaixo da energia de Fermi. Por fim, o pico localizado em 0 eV é formado tanto por elétrons $3d$ quanto $4s$, estes últimos com uma contribuição maior no número de estados.

¹Note que como há um cruzamento das linhas horizontais com os outros estados eletrônicos, encontramos contribuições dos átomos de carbono para todos os autovalores do espectro.

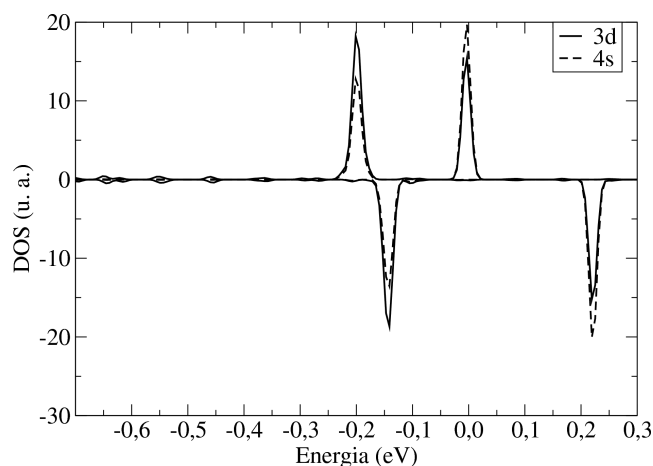


Figura 4.8: DOS projetada sobre os orbitais s e d do átomos de cobre para o sistema $\text{Cu}_8@\text{CNT}(6,6)$. Na figura, os estados dos *spins up* estão na parte positiva da DOS, enquanto que os estados dos *spins down* estão na região negativa. O nível de Fermi foi colocado em 0 eV.

4.5 O caso da prata

4.5.1 Propriedades estruturais

Serão as conclusões da última seção específicas para o cobre, ou outros metais não magnéticos podem também desenvolver magnetismo quando confinados na forma de aglomerados em CNTs? Nesta seção tentaremos responder a esta questão estudando o caso da prata.

Ao contrário do que aconteceu no caso do cobre, que sofreu uma certa rotação no eixo x , o aglomerado de prata não sofreu nenhuma rotação, como pode ser observado na figura 4.9, especialmente em 4.9(b). Em compensação, a nanopartícula ficou um pouco mais estendida, devido ao confinamento provocado pelo tubo que força o aglomerado a formar cadeias lineares. O comprimento médio das ligações entre os átomos de prata foi de 2,74 Å e a menor distância entre um átomo de Ag e a parede do CNT foi de 2,70 Å. Este último resultado foi maior do que o encontrado para o caso do cobre exatamente

pelo fato do aglomerado de prata ter ficado mais estendido. Isso implica em dizer que os efeitos de confinamento na nanopartícula de prata devem ser mais fortes, influenciando as propriedades magnéticas e eletrônicas de maneira mais drástica. Para corroborar essa hipótese segue a próxima seção onde serão abordados estes temas.

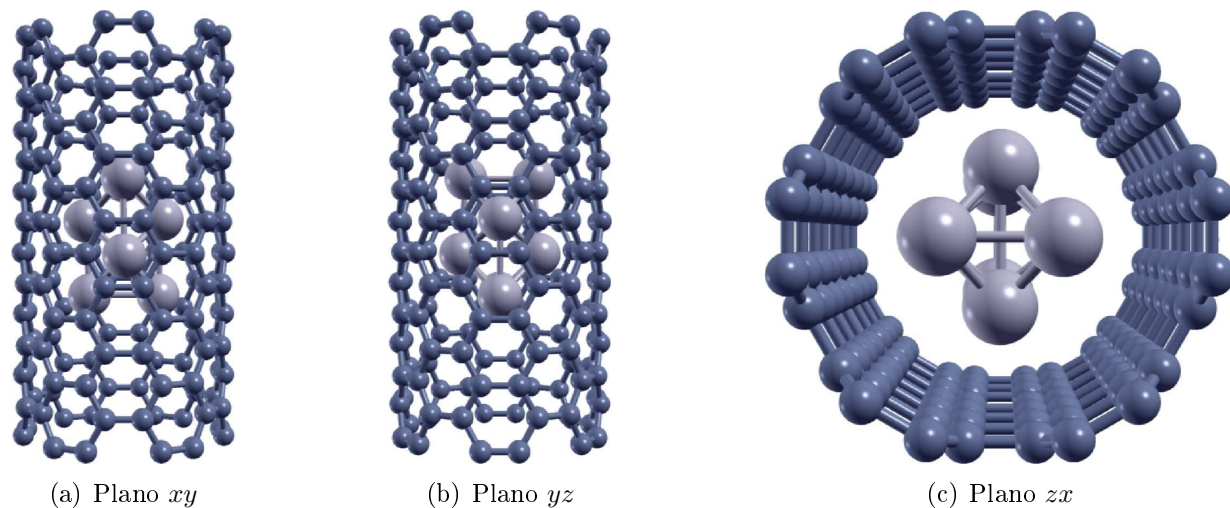


Figura 4.9: Geometrias relaxadas para o sistema $\text{Ag}_s\text{@CNT}(6,6)$.

4.5.2 Propriedades eletrônicas e magnéticas

Os cálculos para o caso da prata mostraram que o sistema possui um momento magnético grande por célula unitária, sendo o valor de exatamente $2,0 \mu_B$, onde a maior contribuição vem, a exemplo do caso do cobre, do aglomerado metálico, cujo momento magnético é de aproximadamente $1,7 \mu_B$. Neste caso, o CNT contribui com uma parcela de cerca de 13% do momento magnético total. Um aumento pouco significativo numericamente mas que produziu efeitos consideráveis nas propriedades magnéticas do CNT. Um exemplo disso é a densidade de *spin* para esse sistema, que pode ser observada na figura 4.10. Ela foi gerada para o mesmo isovalor de antes ($1,0 \times 10^{-4} e/\text{bohr}^3$). Na figura, pode-se ver que existe uma grande quantidade de átomos de carbono que apresentam uma densidade de

spin up para esse isovalor se compararmos com o mesmo resultado com o aglomerado de cobre dentro do tubo. A mesma figura mostra ainda um número considerável de átomos de carbono que manifestam uma densidade razoavelmente extensa de elétrons com *spin down*, o que não foi observado para o caso do cobre. Isso tudo reforça a idéia apresentada na seção anterior de que os efeitos de confinamento no aglomerado de prata são mais intensos quando comparados aos do cobre.

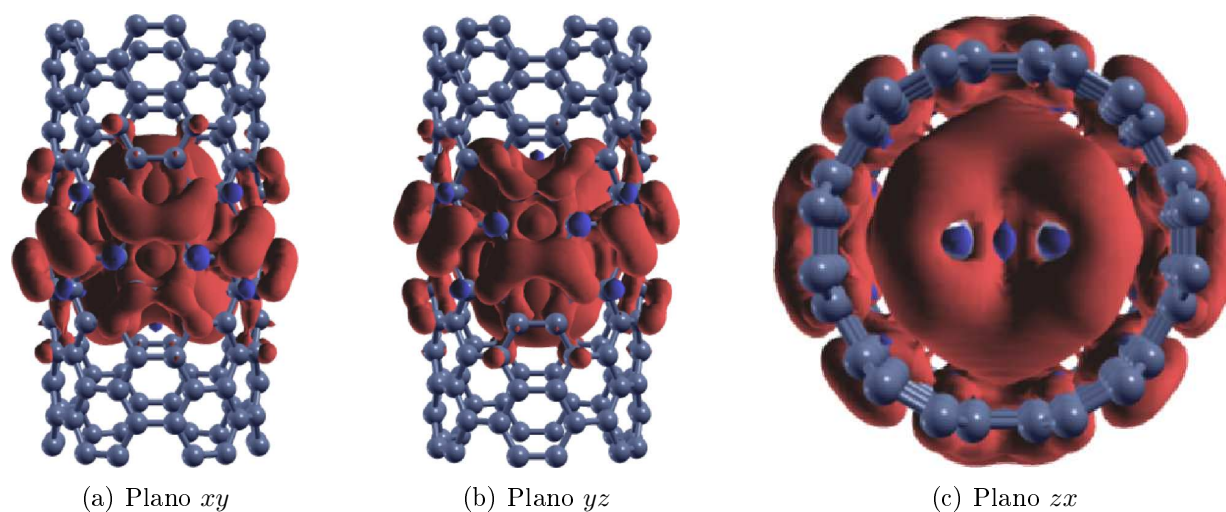


Figura 4.10: Isosuperfícies de *spin* para o sistema Ag₈@CNT(6,6). O *spin up* está representado pela cor vermelha e o *spin down* pela azul.

A exemplo do que aconteceu para o cobre, os elétrons que mais contribuíram para o desemparelhamento eletrônico do sistema (de acordo com a análise populacional) foram os 5s, cuja contribuição para o momento total chega a quase 52% do valor deste.

Novamente, buscamos da descrição das propriedades eletrônicas um melhor entendimento acerca das mudanças no comportamento do aglomerado quando confinado. Como a transferência de elétrons do metal para o CNT é um resultado já conhecido na literatura [60; 61], o primeiro ponto importante é o valor da carga transferida, 0,92 *e* do metal para o CNT, quase três vezes maior que a carga transferida pelo cobre.

Com essa transferência mais acentuada, a estrutura de faixas deve ter vários aspectos

alterados quando comparada ao resultado com o aglomerado de cobre, principalmente com relação às linhas correspondentes a cada *spin*, já que o desemparelhamento foi maior. Essa hipótese é confirmada quando se observa a figura 4.11.

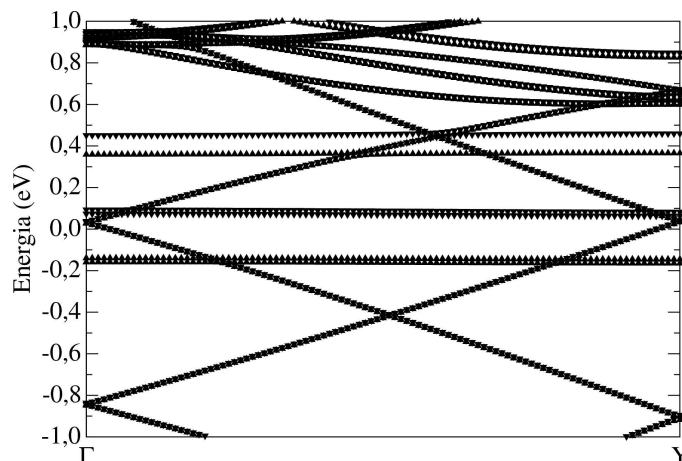


Figura 4.11: Estrutura de faixas para o sistema $\text{Ag}_8\text{@CNT}(6,6)$. Na figura, os símbolos \blacktriangle representam o *spin up*, enquanto que os \blacktriangledown , o *down*.

Para o caso da prata ainda tem-se as linhas com dispersão linear quase degeneradas presentes na estrutura de faixas do $\text{Cu}_8\text{@CNT}(6,6)$ que são predominantemente oriundas do CNT. A diferença essencial entre as figuras 4.6 e 4.11 é com relação às linhas horizontais. Primeiramente, percebe-se claramente que há somente duas linhas sem dispersão abaixo da energia de Fermi, ambas de *spin up* e muito próximas entre si. As linhas horizontais de *spin down* estão todas acima da energia Fermi, o que contribuiu para a formação de um desemparelhamento eletrônico com a predominância de *spins up*. Outro ponto interessante é que o cruzamento das linhas de dispersão linear que acontece no ponto Γ e Y se dá para um valor de energia bem próximo ao nível de Fermi, diferentemente do que acontece para o caso do cobre.

Ainda sobre as linhas sem dispersão na estrutura de faixas, é de se esperar que elas sejam predominantemente oriundas de estados eletrônicos da nanopartícula, como aconteceu para o $\text{Cu}_8\text{@CNT}(6,6)$. Essa informação pode ser checada, a exemplo dos casos anteriores, ao

se analisar a DOS projetada sobre os átomos que compõem o sistema. Para as duas faixas horizontais de *spin up* e *down* que estão muito próximas em energia é de se esperar que a densidade de estados mostre um único pico muito estreito de estados da prata com pequenas contribuições do carbono pelo fato das linhas horizontais cruzarem as dispersões referentes ao CNT. Essa hipótese pode ser confirmada observando-se a figura 4.12.

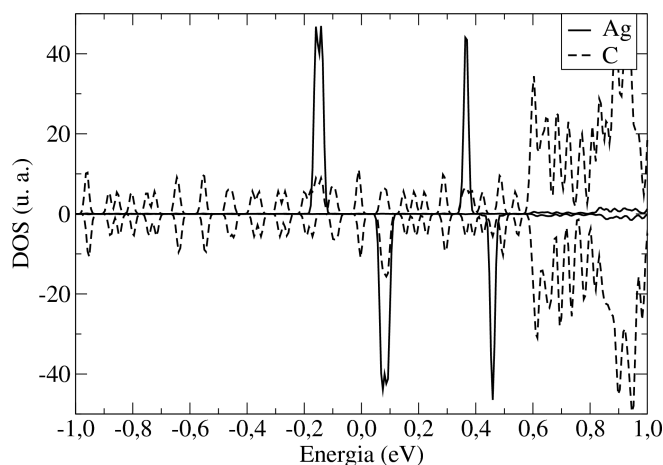


Figura 4.12: DOS projetada para o sistema $\text{Ag}_8@\text{CNT}(6,6)$. Na figura, os estados dos *spins up* estão na parte positiva da DOS, enquanto que os estados dos *spins down* estão na região negativa.

Como pode-ser ver na figura 4.12, os dois pares de linhas horizontais aparecem quase como um único pico, devido realmente à proximidade que eles têm em energia. Observa-se novamente a quebra de simetria entre a densidade de estados para os *spins up* e *down* quando há estados da prata com o mesmo valor de energia, e também um pequeno deslocamento entre os picos dos estados eletrônicos *up* e *down* dos carbonos quando não há a presença de estados da prata. Isso mostra que, mesmo pequena, a influência do aglomerado de prata no CNT se deu em um espectro de energia bastante considerável.

Por fim, é interessante saber a quais orbitais pertencem os picos de estados eletrônicos mostrados na figura 4.12. Para tanto, como fora feito antes para o caso do cobre, pode-se projetar a densidade de estados sobre os orbitais atômicos. Fazendo isso, descobre-se que

ao contrário do que aconteceu com o cobre, onde alguns picos eram predominantemente dos elétrons $4s$ e outros dos elétrons $3d$, para a prata todos os picos no intervalo de energia de 2 eV em relação ao nível de Fermi pertencem aos elétrons do orbital $5s$, como pode ser verificado na figura 4.13.

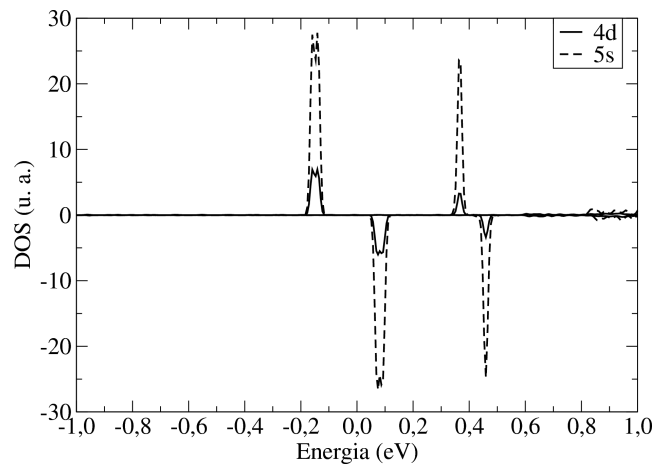


Figura 4.13: DOS projetada sobre os orbitais s e d do átomos de prata para o sistema $\text{Ag}_3@CNT(6,6)$. Na figura, os estados dos *spins up* estão na parte positiva da DOS, enquanto que os estados dos *spins down* estão na região negativa.

Tudo isso nos leva à conclusão que o confinamento tem o efeito de promover uma transferência de carga do aglomerado para o CNT, gerando um momento magnético no metal oriundo predominantemente de elétrons dos orbitais s .

Capítulo 5

Conclusões

“Eu vou publicar seus segredos”

Adriana Calcanhotto - Mentiras

Este trabalho abordou temas ligados ao estudo por primeiros princípios utilizando-se a teoria do funcional da densidade onde foram investigados dois sistemas principais: fios de níquel ou ferro no interior de nanotubos de carbono *zigzag* e aglomerados de oito átomos de prata ou cobre encapsulados por nanotubos *armchair*. Para o primeiro sistema foram investigadas as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de cada uma das estruturas simuladas quando o nanotubo era ou não submetido à uma pressão radial que fazia com que sua seção reta ficasse achatada. Foi investigada a dependência da energia, transferência de carga e momento magnético com o nível de achatamento simulado no sistema. Ainda para esse sistema foram propostos dois modelos para os fios: unidimensional linear (apenas para o níquel) e um fio de oito átomos. Os nanotubos que circundavam o fio foram o (8,0) para o modelo unidimensional, (9,0), (11,0) e (11,0)@(20,0) para o modelo com oito átomos, sendo que o cálculo do fio de ferro foi realizado utilizando-se apenas o nanotubo (11,0). Quanto ao estudo dos aglomerados de metais nobres encapsulados por nanotubos, o estudo focou as mudanças na estrutura, propriedades eletrônicas e magnéticas do nanotubo devido ao aglomerado encapsulado. Foram realizadas comparações entre os

três sistemas para determinar qual provocaria mais alterações no nanotubo nos aspectos supracitados.

Para a primeira parte, referente aos fios de níquel ou ferro encapsulados por nanotubos de carbono, os cálculos da investigação da posição mais estável do fio dentro do nanotubo revelaram que os fios preferem ficar mais próximos das paredes dos nanotubos, formando ligações químicas com os carbonos. A análise da população eletrônica dos orbitais de valência do fio mostrou que em todos os casos investigados havia uma transferência de carga do fio para o nanotubo, onde os elétrons $4s$ eram os responsáveis por essa migração. Além disso, o simples encapsulamento do fio provoca um emparelhamento dos elétrons $3d$ fazendo com que o momento magnético do fio encapsulado seja menor que o do mesmo fio livre. Para o estudo aplicando-se o achatamento, os cálculos revelaram que, dependendo do diâmetro do nanotubo e da espessura do fio, pode existir uma estrutura estável autoachatada, ou seja, ao se aplicar uma pressão radial em um nanotubo preenchido com um fio metálico até certo ponto, este não retorna à forma original. As comparações de energia para os sistemas sem achatamento e autoachatado mostraram que a estrutura autoachatada se encontra em um mínimo local de energia acima (para os casos estudados com o níquel) ou igual em energia (para o caso estudado com o ferro) à correspondente estrutura com o nanotubo perfeito. Ao se comparar as propriedades eletrônicas e magnéticas das estruturas com e sem achatamento, verificou-se que ambas diferem nos valores das cargas injetadas no nanotubo e na magnitude do momento magnético. Em particular, observou-se, em alguns casos, uma transição para estados não magnéticos sob o efeito de compressão radial.

Para a segunda parte, ou seja, os aglomerados de oito átomos de cobre ou prata dentro do nanotubo de carbono, os resultados mostraram o surgimento de momento magnético em virtude do encapsulamento. Além disso, os efeitos foram mais evidentes na prata que no cobre. Em ambos os casos, foram identificadas transferências de carga para o nanotubo. Esse foi um mecanismo essencial para o aparecimento do estado magnético. Finalmente,

verificou-se a importância dos elétrons dos orbitais s para a observação dessa fenomenologia

A partir dessas duas linhas podemos tirar várias outras temáticas para estudos complementares. Alguns dos trabalhos que estão atualmente em curso e outros que possivelmente serão realizados no futuro estão descritos a seguir no capítulo de perspectivas.

Capítulo 6

Perspectivas

“O que você vai ser quando você crescer?”

Legião Urbana - Pais e filhos

Aqui serão mostrados alguns trabalhos já iniciados que tiveram como origem as ideias que surgiram dos resultados obtidos para os sistemas abordados nesta tese. Para o estudo realizado em fios metálicos encapsulados, atualmente está em curso a investigação de uma rota para se formar nanofitas de carbono de espessura bem reduzida (da ordem dos diâmetros dos nanotubos simulados nos cálculos). Esse estudo teve por base o fato de ter-se encontrado estruturas estáveis com o nanotubo achatado, o que torna as bordas não planas do nanotubo bastante reativas devido à curvatura acentuada. Nossa proposta é verificar se nanofitas podem ser formadas a partir dessas estruturas por meio da quebra das ligações C–C localizadas nessa região do nanotubo. Ainda sobre os fios, outro trabalho iniciado é acerca da investigação dos efeitos causados pelo achatamento em nanotubos semicondutores quando estes envolvem fios semicondutores. O principal foco é verificar se a transição isolante-metal obtida a partir da aplicação de uma pressão radial no sistema ainda é verificada, e se essa transição acontece para uma pressão maior ou menor quando comparado ao nanotubo vazio. Com relação à pesquisa envolvendo os aglomerados, podemos expandir o estudo investigando os efeitos do encapsulamento em um aglomerado de ouro, uma vez que

para esse elemento os efeitos relativísticos nos elétrons mais internos são muito mais relevantes que para a prata ou cobre. Outra extensão para esse tema é comparar as mudanças provocadas pelos aglomerados aqui mostrados com outros formados por uma quantidade diferente de átomos nas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas do nanotubo. Ainda sobre esse tema, um trabalho cujos cálculos já estão finalizados trata do encapsulamento de um aglomerado formado por uma liga de oito átomos composta por ouro e prata numa proporção 50%–50% por um nanotubo. Os resultados preliminares mostraram que, sob essas condições, o ouro se comportou como a prata, sendo que a geometria de menor energia obtida para a liga é idêntica à obtida para o aglomerado de prata.

Referências Bibliográficas

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C_{60} - buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042):162, 1985.
- [2] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic Carbon. *Nature*, 354(6348):56, 1991.
- [3] S. Iijima and T. Ichihashi. Single-shell Carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363(6430):603, 1993.
- [4] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. Devries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers. Cobalt-catalyzed growth of Carbon nanotubes with single-atomic-layerwalls. *Nature*, 363(6430):605, 1993.
- [5] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, and A. Zettl. Boron-nitride nanotubes. *Science*, 269(5226):966, 1995.
- [6] V. Y. Prinz, V. A. Seleznev, A. K. Gutakovsky, A. V. Chehovskiy, V. V. Preobrazhenskii, M. A. Putyato, and T. A. Gavrilova. Free-standing and overgrown InGaAs/GaAs nanotubes, nanohelices and their arrays. *Physica E*, 6(1-4):828, 2000.
- [7] Y. Oshima, A. Onga, and K. Takayanagi. Helical Gold nanotube synthesized at 150 K. *Physical Review Letters*, 91(20):205503, 2003.
- [8] P. Hoyer. Formation of a titanium dioxide nanotube array. *Langmuir*, 12(6):1411, 1996.

- [9] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara. Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir*, 14(12):3160, 1998.
- [10] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 1998.
- [11] W. Luo, S. J. Pennycook, and S. T. Pantelides. s-electron ferromagnetism on Gold and Silver nanoclusters. *Nano Letters*, 7(10):3134, 2007.
- [12] M. Pereiro, D. Baldomir, and J. E. Arias. Unexpected magnetism of small Silver clusters. *Physical Review A*, 75(6):063204, 2007.
- [13] R. C. Longo and L. J. Gallego. Structures of 13-atom clusters of fcc transition metals by *ab initio* and semiempirical calculations. *Physical Review B*, 74(19):193409, 2006.
- [14] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal. The SIESTA method for *ab initio* order- N materials simulation. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 14(11):2745, 2002.
- [15] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(3B), 1927.
- [16] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto. *Teoria quântica de moléculas e sólidos*. Editora Livraria da Física, 2004.
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 136(3B):B864, 1964.
- [18] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):1133, 1965.

- [19] K. Capelle. A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, 36(4A):1318, 2006.
- [20] E. H. Lieb and S. Oxford. Improved lower bound on the indirect coulomb energy. *International Journal of Quantum Chemistry*, 19(3):427, 1981.
- [21] C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. A. L. Marques, editors. *A primer in Density Functional Theory*. Springer, 2003.
- [22] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12):5188, 1976.
- [23] L. Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48(20):1425, 1982.
- [24] P. E. Blöchl. Generalized separable potentials for electronic-structure calculations. *Physical Review B*, 41(8):5414, 1990.
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865, 1996.
- [26] C. Ataca, S. Cahangirov, E. Durgun, Y. R. Jang, and S. Ciraci. Structural, electronic, and magnetic properties of 3d transition metal monatomic chains: first-principles calculations. *Physical Review B*, 77(21):214413, 2008.
- [27] J. C. Tung and G. Y. Guo. Systematic *ab initio* study of the magnetic and electronic properties of all 3d transition metal linear and zigzag nanowires. *Physical Review B*, 76(9):094413, 2007.
- [28] S. B. Suh, B. H. Hong, P. Tarakeshwar, S. J. Youn, S. Jeong, and K. S. Kim. Electronic structure of Silver subnanowires in self-assembled organic nanotubes: density functional calculations. *Physical Review B*, 67(24):241402, 2003.

- [29] H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, D. Shimamoto, M. Endo, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus. Synthesis and isolation of Molybdenum atomic wires. *Nano Letters*, 8(1):237, 2008.
- [30] V. Meunier, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, D. Shimamoto, H. Terrones, M. S. Dresselhaus, M. Terrones, M. Endo, and B. G. Sumpter. Properties of one-dimensional Molybdenum nanowires in a confined environment. *Nano Letters*, 9(4):1487, 2009.
- [31] L. Guan, K. Suenaga, S. Okubo, T. Okazaki, and S. Iijima. Metallic wires of Lanthanum atoms inside carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 130(7):2162, 2008.
- [32] M. S. C. Mazzoni and H. Chacham. Bandgap closure of a flattened semiconductor Carbon nanotube: a first-principles study. *Applied Physics Letters*, 76(12):1561, 2000.
- [33] Y. Kinoshita, S. Hase, and N. Ohno. Flattening-induced electronic changes in zig-zag single- and multi-walled boron nitride nanotubes: a first-principles DFT study. *Physical Review B*, 80(12):125114, 2009.
- [34] A. P. M. Barboza, A. P. Gomes, B. S. Archanjo, P. T. Araujo, A. Jório, A. S. Ferlauto, M. S. C. Mazzoni, H. Chacham, and B. R. A. Neves. Deformation induced semiconductor-metal transition in single wall Carbon nanotubes probed by electric force microscopy. *Physical Review Letters*, 100(25):256804, 2008.
- [35] C. J. Park, Kim Y. H., and Chang K. J. Band-gap modification by radial deformation in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 60(15):10656, 1999.
- [36] O. Gülseren, T. Yildirim, S. Ciraci, and Ç. Kiliç. Reversible band-gap engineering in Carbon nanotubes by radial deformation. *Physical Review B*, 65(15):155410, 2002.

- [37] B. Shan, G. W. Lakatos, S. Peng, and K. J. Cho. First-principles study of band-gap change in deformed nanotubes. *Applied Physics Letters*, 87(17):173109, 2005.
- [38] K. Nishidate and M. Hasegawa. Universal band gap modulation by radial deformation in semiconductor single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 78(19):195403, 2008.
- [39] R. S. Mulliken. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions .1. *Journal of Chemical Physics*, 23(10):1833, 1955.
- [40] Y. R. Jang and J. I. Lee. Magnetism of linear Fe, Co, and Ni nanowires encapsulated in zigzag (n,0) Carbon nanotubes (CNT) with n=5 to 9: a first-principles study. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, 244(12):4407, 2007.
- [41] C. Peng, J. Gong, and L. Wang. The structure of ultrathin Ni nanowires. *Computational Materials Science*, 46(1):229, 2009.
- [42] M. M. Rahman, M. Kisaku, T. Kishi, D. Matsunaka, W. A. Dino, H. Nakanishi, and H. Kasai. *Ab initio* study of magnetic and electronic properties of Fe-filled single-walled carbon nanotubes. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 16(48, Sp. Iss. SI):S5755, 2004.
- [43] J. Wang, C. Jo, and R. Wu. Magnetic properties of Fe-5d (Os, Ir, and Pt) nanowires encapsulated in Carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 92(3):032507, 2008.
- [44] Y. J. Kang, J. Choi, C. Y. Moon, and K. J. Chang. Electronic and magnetic properties of single-wall Carbon nanotubes filled with Iron atoms. *Physical Review B*, 71(11):115441, 2005.
- [45] E. Borowiak-Palen, E. Mendoza, A. Bachmatiuk, M. H. Rummeli, T. Gemming, J. Nogués, V. Skumryev, R. J. Kalenczuk, T. Pichler, and S. R. P. Silva. Iron filled single-

- wall Carbon nanotubes - A novel ferromagnetic medium. *Chemical Physics Letters*, 421(1-3):129, 2006.
- [46] M. Weissmann, G. García, M. Kiwi, R. Ramírez, and C. C. Fu. Theoretical study of Iron-filled Carbon nanotubes. *Physical Review B*, 73(12):125435, 2006.
- [47] V. V. Ivanovskaya, C. Köehler, and G. Seifert. 3d metal nanowires and clusters inside Carbon nanotubes: structural, electronic, and magnetic properties. *Physical Review B*, 75(7):075410, 2007.
- [48] S. Yuan, Y. Kong, F. Wen, and F. Li. Structural and magnetic properties of Fe₄ clusters confined in Carbon nanotubes. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 19(46):466203, 2007.
- [49] N. Fujima and T. Oda. Structures and magnetic properties of Iron chains encapsulated in tubal Carbon nanocapsules. *Physical Review B*, 71(11):115412, 2005.
- [50] H. Shiroishi, T. Oda, H. Sakashita, and N. Fujima. Structure and magnetism in Carbon nanotubes including magnetic wire. *European Physical Journal D*, 43(1-3):129, 2007.
- [51] H. Shiroishi, T. Oda, and N. Fujima. Electronic structure and magnetism of Fe wire in carbon nanotubes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2):1640, 2007.
- [52] H. Kim and Sigmund W. Iron nanoparticles in carbon nanotubes at various temperatures. *Journal of Crystal Growth*, 276(3-4):594, 2005.
- [53] M. M. Rahman, M. Kisaku, T. Kishi, T. A. Roman, W. A. Dino, H. Nakanishi, and H. Kasai. Electric and magnetic properties of Co-filled carbon nanotube. *Journal of the Physical Society of Japan*, 74(2):742, 2005.

- [54] W. Li, M. Zhao, Y. Xia, T. He, C. Song, X. Lin, X. Liu, and L. Mei. Silver-filled single-walled carbon nanotubes: atomic and electronic structures from first-principles calculations. *Physical Review B*, 74(19):195421, 2006.
- [55] J. P. Tessonier, L. Pesant, M. J. Ehret, G. Ledoux, and Pham-Huu C. Pd nanoparticles introduced inside multi-walled carbon nanotubes for selective hydrogenation of cinnamaldehyde into hydrocinnamaldehyde. *Applied Catalysis A - General*, 288(1-2):203, 2005.
- [56] X. W. Zhao, P. Jiang, and S. S. Xie. Aligned Ni nanoparticle arrays encapsulated in carbon nanotubes. *Solid State Communications*, 149(43-44):1984, 2009.
- [57] X. Q. Zhang, H. Li, and K. M. Liew. The structures and electrical transport properties of Germanium nanowires encapsulated in Carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics*, 102(7), 2007.
- [58] E. M. Fernández, J. M. Soler, I. L. Garzón, and L. C. Balbás. Trends in the structure and bonding of noble metal clusters. *Physical Review B*, 70(16):165403, 2004.
- [59] J. Moreno and J. M. Soler. Optimal meshes for integrals in real-space and reciprocal-space unit cells. *Physical Review B*, 45(24):13891, 1992.
- [60] S. B. Fagan, R. Mota, A. J. R. Silva, and A. Fazzio. Ab initio study of an iron atom interacting with single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 67(20):205414, 2003.
- [61] S. B. Fagan, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, P. Corio, and M. S. Dresselhaus. Electronic properties of Ag- and CrO₃-filled single-wall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 406(1-3):54, 2005.