



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

ELIAS BRITO ALVES JUNIOR

**ESTUDO TEÓRICO DO EFEITO DO CAMPO ELÉTRICO EM
NANOTUBOS HÍBRIDOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

JOÃO PESSOA, PB
JULHO, 2013

ELIAS BRITO ALVES JUNIOR

**ESTUDO TEÓRICO DO EFEITO DO CAMPO ELÉTRICO EM
NANOTUBOS HÍBRIDOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Sergio Andre Fontes Azevedo

JOÃO PESSOA, PB

JULHO, 2013

A474e Alves Junior, Elias Brito.
Estudo teórico do efeito do campo elétrico em nanotubos
híbridos / Elias Brito Alves Junior.-- João Pessoa, 2013.
59f. : il.
Orientador: Sergio Andre Fontes Azevedo
Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN
1. Física. 2. Nanotubos. 3. Estrutura eletrônica. 4. DFT.

UFPB/BC

CDU: 53(043)

ELIAS BRITO ALVES JUNIOR

ESTUDO TEÓRICO DO EFEITO DO CAMPO ELÉTRICO EM NANOTUBOS HÍBRIDOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Data de aprovação: ____ / ____ / ____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Jorge Sampaio Mores

UFPB

Prof. Dr. Thierry Marcelino Passerat de Silans

UFPB

Prof. Dr. Cleverson Filgueiras

UFCG

A Rafaela Teixeira.

Agradecimentos

Agradeço sempre a minha família, amigos que tem sempre me apoiado a todo momento. Agradeço também meu orientador, pelo apoio e respeito com a pesquisa e dedicação e as discussões sobre a física. Ao grupo em geral pelas discussões e ajuda no contexto geral, ajudando no crescimento pessoal e profissional. A todos os funcionários e outros colegas do DF, pelos papos fora-do-contexto para prevenção anti-estresse.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

O presente trabalho busca estudar através do método de primeiros princípios baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) implementado pelo código computacional SIESTA, a estabilidade das estruturas e propriedades eletrônicas de nanotubos híbridos contendo átomos de boro, carbono e nitrogênio na presença de um campo elétrico. Analisar valores do *gap* de energia, energia de formação e a variação da energia total em relação aos nanotubos sem aplicação do campo. Para a estrutura eletrônica, há a análise dos gráficos da densidade localizada de estados (LDOS) e estrutura de bandas desses nanotubos, bem como sua polarizabilidade.

Palavras-chave: Nanotubos, Estrutura Eletrônica, DFT.

Abstract

This work studies through first-principles method based on Density Functional Theory (DFT) implemented by computer code SIESTA, the stability of the structures and electronic properties of hybrids nanotubes containing atoms of boron, carbon and the presence of nitrogen and an electric field. We analyze the values *gap* energy, formation energy and the variation of the total energy with respect to the nanotubes without application of field. For the electronic structure, there is the chart analysis of LDOS and band structure of these nanotubes as well as their polarizability.

Keywords: Nanotubes, Electronic Structure, DFT.

Sumário

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract	iv
Lista de Figuras	vii
Introdução	1
0.1 O Carbono	2
0.2 Nitreto de Boro	3
0.3 Hibridização	3
0.4 Nanotubos	5
1 Teoria e Metodologia Empregada	9
O Hamiltoniano Eletrônico	9
1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	11
1.2 Teoria de Hartree	11
1.3 Aproximação de Hartree-Fock	13
O Princípio Variacional	14
As equações de Hartree-Fock.	15
1.4 Teoria do Funcional da Densidade	16
1.4.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn	17
O Primeiro teorema	17
O Segundo Teorema	18
1.4.2 As equações auto-consistentes de Kohn-Sham	19
1.4.3 Aproximações na Teoria do Funcional da Densidade.	21
1.5 Teoria do Pseudopotencial	23
1.6 Código computacional SIESTA	25
2 Nanotubos e Resultados	27
2.1 Introdução	27
2.2 Estabilidade	28

2.3 Estrutura Eletrônica	32
Conclusões e Perspectivas	43
Referências	44

Lista de Figuras

1	Formas alotrópicas do carbono e suas diferentes formas estruturais.	2
2	Formas de BN (A) Vemos semelhança estrutural com estruturas de carbono. (B) A forma sintetizada em pó branco. (C) Diferença entre folhas de BN e carbon.	4
3	Processo de hibridização sp^3 , onde o orbital p_z vazio recebe um elétron de 2s formando quatro orbitais híbridos com um elétron.	5
4	(A) <i>Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (em inglês TEM) para três nanotubos de carbono com múltiplas paredes (MWCNTs) da primeira descoberta feita por Iijima [4]. (B) Modelo teórico para um MWCNT.</i>	5
5	<i>Vetores que caracterizam os nanotubos de bn a partir da folha de nitro de boro e os tipos de nanotubos: armchair, zigzag e quiral.</i>	6
1.1	Localização espacial dos elétrons (i,j) e núcleos (A,B) em um sistema de coordenadas.	10
1.2	Na LDA, o sistema de muitos corpos é considerado como composto, localmente, de sistemas homogêneos de gás, onde em cada pequeno volume a densidade é constante.	22
2.1	Nanotubos estudados: Um armchair (6,6) e um zigzag (10,0), ambos com domínios de BN na razão $C_B/C_N = 1$	27
2.2	Exemplo de aplicação de campo elétrico externo na direção do eixo positivo X.	28
2.3	Exemplo de aplicação de campo elétrico externo na direção do eixo positivo Y.	28
2.4	Estrutura de bandas dos nanotubos zigzag com campo aplicado na direção X, mostrando uma redução no <i>gap de energia</i>	32
2.5	Redução do <i>gap de energia</i> em nanotubos armchair com campo aplicado na direção X mostrado na estrutura de badnas.	33
2.6	LUMO e HOMO do nanotubo (10,0) com o campo elétrico aplicado na direção X.	34
2.7	LUMO e HOMO do nanotubo (6,6) com o campo elétrico aplicado na direção X.	35
2.8	Estrutura de bandas para nanotubo (10,0) com campo aplicado na direção Y.	36
2.9	Estrutura de bandas para nanotubo (6,6) com campo aplicado na direção Y.	37
2.10	LUMO e HOMO do nanotubo (10,0) com o campo elétrico aplicado na direção Y.	38
2.11	LUMO e HOMO do nanotubo (6,6) com o campo elétrico aplicado na direção Y.	39

2.12	Relação entre o <i>gap</i> de energia com a intensidade dos campos aplicados nas duas direções. Mostrado também onde haveria fechamento total do <i>gap</i> no (10,0).	40
2.13	Relação entre o <i>gap</i> de energia com a intensidade dos campos aplicados nas duas direções. Mostrado também onde haveria fechamento total do <i>gap</i> no (6,6).	40
2.14	Relação entre o <i>gap</i> de energia com o módulo da variação da energia total do nanotubo zigzag quando aplicado o campo elétrico.	41
2.15	Relação entre o <i>gap</i> de energia com o módulo da variação da energia total do nanotubo armchair quando aplicado o campo elétrico.	41
2.16	Relação entre o módulo da energia do campo elétrico externo e o <i>gap</i> de energia do nanotubo zigzag.	42
2.17	Relação entre o módulo da energia do campo elétrico externo e o <i>gap</i> de energia do nanotubo armchair.	42

Introdução

O estudo de nanotubos é um novo ramo da nanociências que adquiriu grandes proporções em relação ao seu desenvolvimento científico e tecnológico a partir de avanços tanto em métodos teóricos quanto experimentais. Uma referência comum à inspiração dos cientistas dessa área deve-se à Richard Feynman [1], onde, em sua famosa palestra de 1959 sugere a possibilidade de manuseio de átomos individualmente, causando inquietação por grande parte dos cientistas da época, já que só em pensar a possibilidade de manusearmos os átomos do jeito que quisermos e construirmos moléculas e objetos nessa ordem de grandeza, seria algo impossível de se alcançar naquele momento. Após isso, Eric Drexler [2], em 1981, torna popular o termo nanotecnologia e escreve sobre a possibilidade de máquinas de tamanho nanométrico em manipular átomos, algo como uma engenharia molecular. Em 1985, Kroto e Smalley [3] descobriram que o carbono frio formava moléculas na forma de uma cadeia de carbonos, os fulerenos. Em 1991, Sumio Iijima [4] conseguiu sintetizar materiais cilíndricos de carbono na forma de vários tubos concêntricos, chamados nanotubos de paredes múltiplas. Dois anos mais tarde, foram sintetizados os nanotubos de parede simples, formado por uma única camada, que pode ser pensado como uma monocamada de grafite enrolada.

Com o surgimento de tais nanotubos de carbono, uma nova classe de pesquisas surgiu. Esses tubos, juntamente com os fulerenos, abriram espaço para a investigação de novas propriedades em materiais de nanotubos, sejam elas físicas ou químicas. Tais propriedades são de extrema importância hoje na ciência e tecnologia, pois aplicam-se em gases ultrafrios [5], métodos de ressonância nuclear [6], heterojunções [7], coberturas antirefletoras [8]. Atualmente novos tipos de estruturas são estudadas a partir de nanomateriais curvos [9].

Além do carbono, outras nanoestruturas com diferentes átomos foram geradas e estudadas. Átomos foram sendo incorporados através de diversos métodos de dopagem, que é a substituição de átomos por outros em uma estrutura. Foram descobertas novas propriedades desses novos materiais. Entre eles estão os compostos do tipo $B_xC_yN_z$, que são obtidos pela dopagem de estruturas de carbono em meios ricos em boro ou nitrogênio. Estes compostos surgiram após estudos sobre nanoestruturas de carbono [10, 11, 12], que possuem características condutoras e nitreto de boro (BN) [13, 14, 15, 16, 17, 18], que tem caráter isolante. Percebeu-se que era possível a obtenção de propriedades intermediárias, como redução do *gap* e aparecimento de estados localizados na região do *gap* de energia. Um aspecto importante nesse estudo é a

aplicação de campo elétrico com o objetivo de investigar seus efeitos sobre o comportamento do *gap* de tais estruturas. Como o estudo é feito sobre nanotubos híbridos na presença de campo elétrico, então é necessário conhecermos um pouco sobre o carbono, o nitreto de boro, suas ligações químicas, características geométricas e hibridização, etc.

0.1 O Carbono

O carbono é um dos elementos de maior ocorrência nos seres vivos. Seu símbolo na tabela periódica é C. Ele pertence à família IVA, possui número atômico $Z=6$ e sua distribuição eletrônica no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$. Ele tem propriedades que formam compostos covalentes com os não-metais e iônicos com os metais. Além disso é bastante versátil pois seus dois primeiros elétrons formam um caroço e seus 4 últimos são responsáveis por ligações onde formam o octeto, dando possibilidades de formar materiais frágeis como o grafite ou duros como o diamante. É capaz de formar ligações simples, duplas e triplas e essa versatilidade é devido à capacidade de formação de orbitais híbridos do tipo sp^n . O carbono possui algumas formas alotrópicas interessantes descobertas a algum tempo, como os nanotubos de carbono, os fulerenos e o grafeno, dentre outros. Este último tem apresentado algumas características diferentes de outros materiais compostos de carbono.

0.2 Nitreto de Boro

O boro é da família IIIA com número atômico $Z=5$ e distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^1$. O boro elementar existe em várias formas alotrópicas, mesmo sendo muito pequenos e tendo apenas três elétrons para compartilhar. Quando fibras de boro são incorporadas a plásticos, por exemplo, o resultado é um material muito resistente, mais duro que o aço e mais leve que o alumínio, sendo utilizado em aeronaves e mísseis.

O nitrogênio possui distribuição $1s^2 2s^2 2p^3$ e é da família VA, possui enorme abundância na atmosfera terrestre. Ele é quase tão inerte quanto um gás nobre, pois sua energia de ligação é muito alta (944 kJ.mol^{-1}). Ele é um dos elementos principais à vida na forma como conhecemos, mesmo que no período da sua descoberta Lavoisier tê-lo denominado azoto, que significa "sem vida". Ele é um átomo pequeno, podendo formar ligações múltiplas com outros átomos.

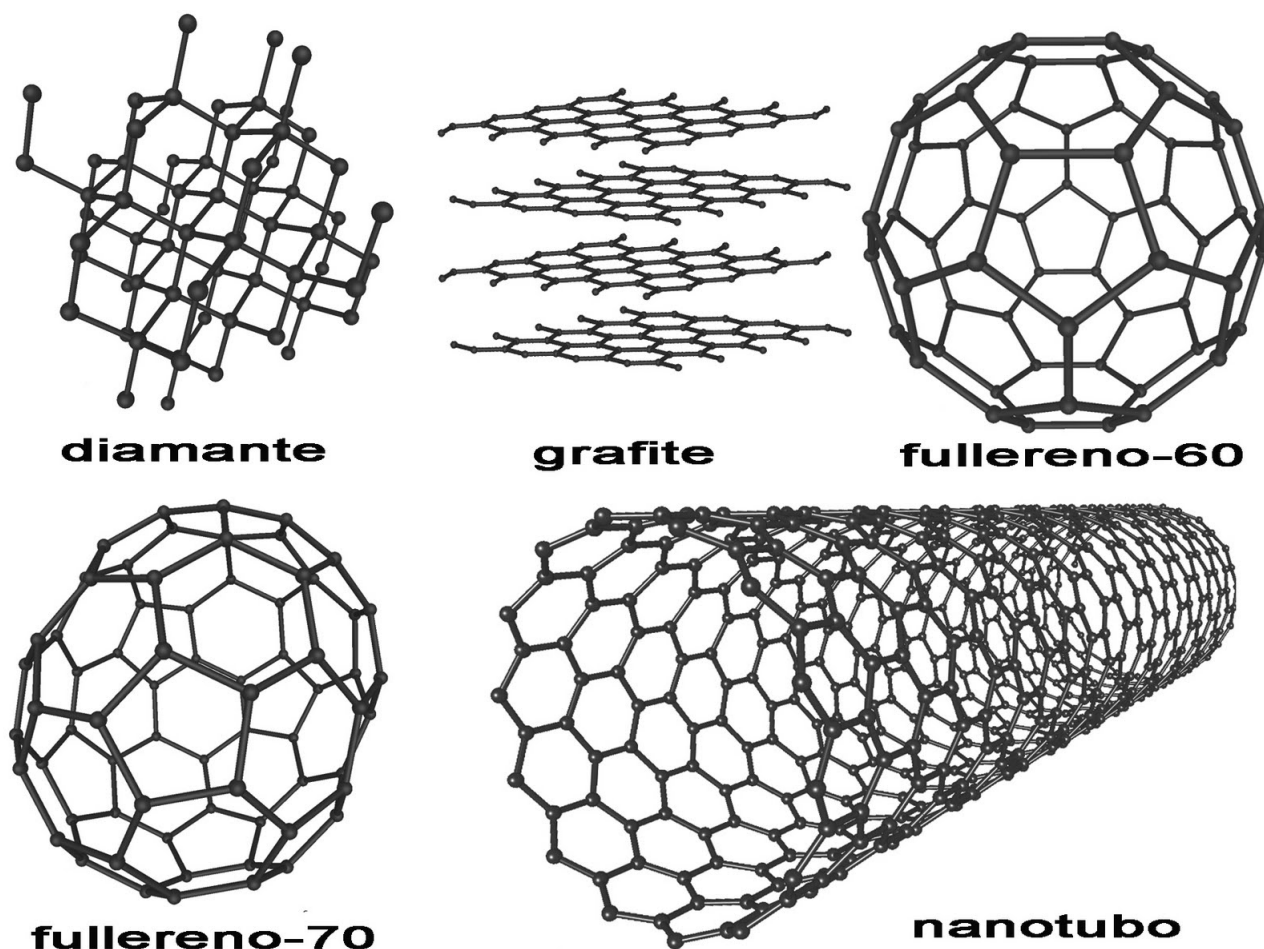


Figura 1: Formas alotrópicas do carbono e suas diferentes formas estruturais.

O nitreto de boro é um composto que une os átomos de boro e nitrogênio através do aquecimento a altas temperaturas da amônia, que gera um pó escorregadio. Sua estrutura lembra o grafite só que, neste caso os átomos de boro e nitrogênio é quem formam a estrutura hexagonal alternada (Figura 1.2). Compostos desse tipo aparecem também na forma cúbica (c-BN) ou diamante cúbico BN, que são materiais duros, menos que o diamante, porém mais estáveis quimicamente. Por possuírem propriedades estruturais semelhantes, como dobrar e enrolar, o estudo desses materiais hexagonais semelhantes aos de carbono como nanotubos, fulerenos e nanocones surgiram com o propósito de conhecer suas novas propriedades físicas e químicas. Ele não conduz eletricidade e, diferente do grafite, é branco. O estudo de nanotubos de carbono e nitreto de boro levaram pesquisadores a investigar nanotubos mistos, resultando em estruturas com características de semicondutores. Muito desse comportamento pode ser entendido através do conceito de hibridização.

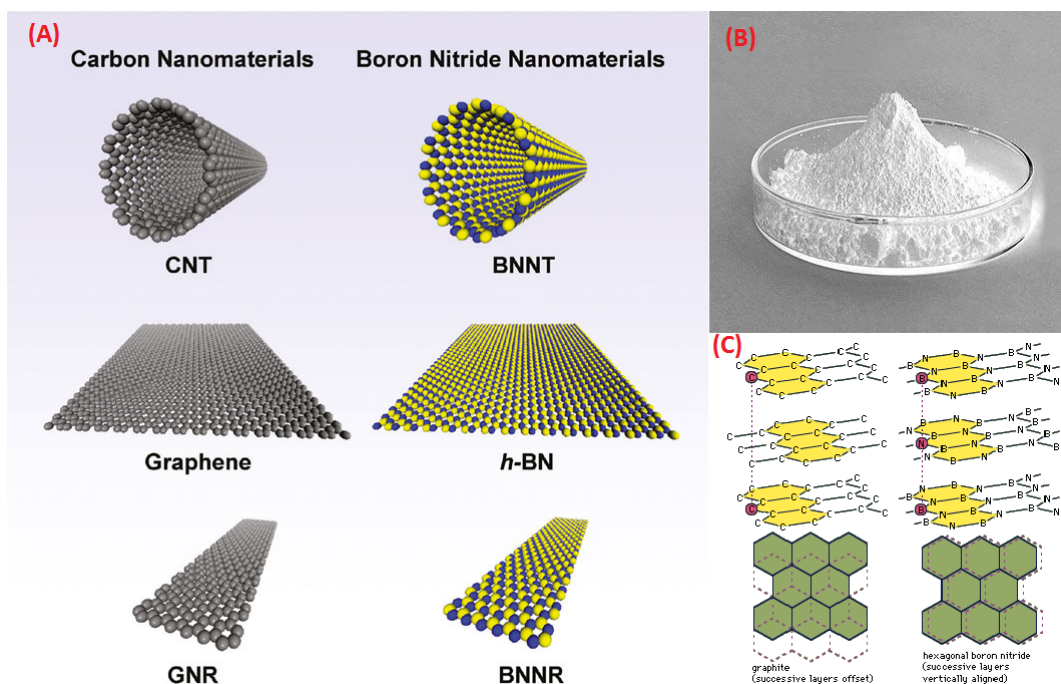


Figura 2: Formas de BN (A) Vemos semelhança estrutural com estruturas de carbono. (B) A forma sintetizada em pó branco. (C) Diferença entre folhas de BN e carbono.

0.3 Hibridização

O processo de hibridização está relacionado a teorias que tratam de orbitais moleculares e ligações químicas. Estudando um pouco sobre ligações do tipo sigma (σ) e pi (π) poderemos entender como funciona a hibridização em orbitais.

As ligações σ são aquelas que surgem devido à mistura de orbitais que estão unidos um "frente" ao outro, independente de serem níveis iguais (s-s) ou diferentes (s-p), de diferentes elementos. Já as ligações π são aquelas que surgem quando aparecem ligações duplas ou triplas, ou seja, são as restantes dos outros orbitais que, consequentemente, estão ligados lateralmente. O conhecimento sobre estas ligações é importante pois, após ocorrer a hibridização, veremos que, por exemplo, o carbono fará quatro ligações sigma e nenhuma pi em alguns casos ou haverá ligações duplas em outros casos.

Quando há orbitais vazios em um nível superior e um elétron de um nível inferior passa a compor o orbital acima para fazer ligações químicas, digamos que ocorreu hibridização, ou seja, temos orbitais híbridos. Por exemplo, no carbono que é da forma $1s^2 2s^2 2p^2$, um elétron passa do nível 2s e vai ocupar um orbital vago em 2p, resultando num orbital híbrido do tipo sp^n . No caso do carbono temos $n = 1, 2, 3$, ou seja sp , sp^2 e sp^3 . Apesar da transição para um nível mais energético necessitar de um gasto de energia, no momento que ocorrem as ligações químicas, há liberação de energia, e como o carbono faz quatro ligações, o valor líquido ainda é maior que o gasto para hibridizar o orbital.

Com as formas que os orbitais híbridos podem tomar, podemos entender sobre ligações, suas energias e porque certos elementos se comportam de determinada forma, visto que, em diferentes hibridizações há diferentes ângulos entre as ligações, resultando em diferentes geometrias.

Figura 3: Processo de hibridização sp^3 , onde o orbital p_z vazio recebe um elétron de $2s$ formando quatro orbitais híbridos com um elétron.

0.4 Nanotubos

Como foi dito na introdução, os nanotubos inicialmente surgiram formados apenas por carbono e com múltiplas paredes (MWCNTs, do inglês Multi-Walled Carbon NanoTubes). O procedimento experimental utilizado para obtenção dos nanotubos foi do tipo de descarga por arco [22]. Neste procedimento em uma câmara contendo um gás inerte, aplica-se uma descarga elétrica entre dois eletrodos, normalmente feitos de grafite. Foi observado que tubos cilíndricos de diâmetros nanométricos apresentaram um arranjo coaxial (ver figura 4). O espaço entre esses tubos está na faixa de 3,4 - 3,5 Å, sendo ligeiramente maior que a distância entre as camadas de grafeno na estrutura do grafite.

Com o aumento das pesquisas, análises físico-químicas e descobertas de propriedades como flexibilidade - que dependem do módulo de Young - e condutividade, o estudo sobre nanotubos, tanto teóricos quanto experimentais, cresceram significativamente durante as duas últimas décadas e ainda continua em evidência. Como trabalhamos com simulação desses materiais, temos que relacionar nossas pesquisas com dados experimentais mas, antes de tudo, conhecer seus modelos teóricos.

Nosso modelo teórico vem do enrolamento de uma folha de grafeno. Em 1992, os físicos Noriaki Hamada, Shin-ichi Sawada e Atsushi Oshiyama previram que há algumas maneiras de se enrolar esta folha de grafeno para se fazer um nanotubo de única camada SWCNT [51].

A Figura 5 (a) mostra a estrutura do grafeno usada para descrever a estrutura dos nanotubos. A estrutura do SWCNT é definida por um vetor quiral C_h dado por:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (0.1)$$

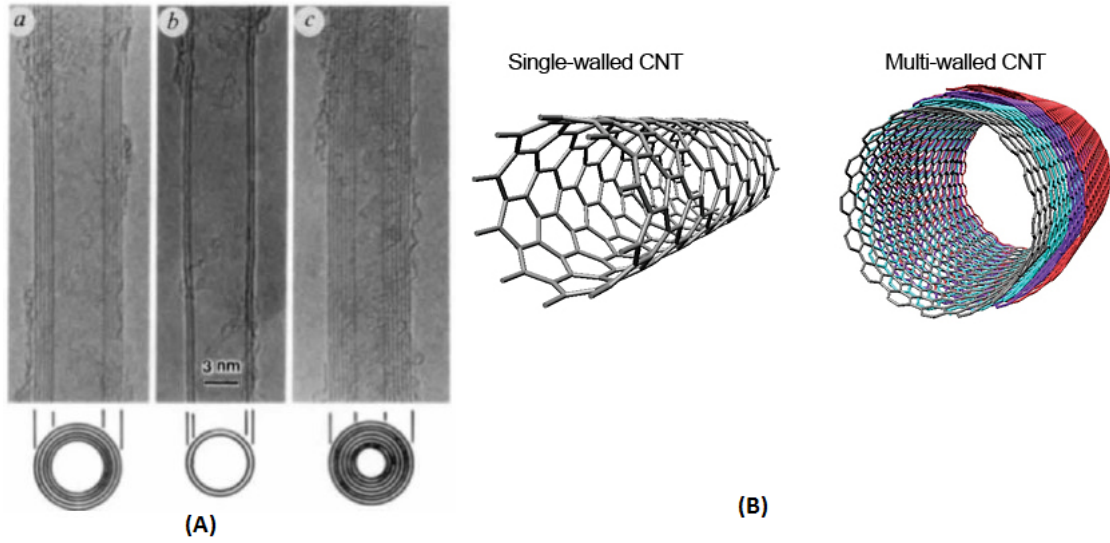


Figura 4: (A) *Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (em inglês TEM) para três nanotubos de carbono com múltiplas paredes (MWCNTs) da primeira descoberta feita por Iijima [4].* (B) *Modelo teórico para um MWCNT.*

onde a_1 e a_2 são os vetores primitivos da rede do grafeno, e se relacionam com o parâmetro de rede (comprimento dos lados da célula unitária do grafeno) a por $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a = \sqrt{3}a_{C-C} = 2,46 \text{ \AA}$, onde $a_{C-C} = 1,42 \text{ \AA}$ é o comprimento da ligação C-C e $a_{B-N} = 1,45 \text{ \AA}$ é a distância da ligação boro-nitrogênio na folha de BN hexagonal, para o caso de um nanotubo de nitreto de boro.

O tubo (n, m) é construído a partir da união do ponto (n, m) ao ponto $(0, 0)$. Do ponto de vista de simetria, podemos formar dois tipos de nanotubos, os nanotubos aquirais, que podem ser armchair ou zigzag, e os nanotubos quirais. A Figura 5 (b) mostra os nanotubos do tipo armchair (poltrona ou braço de cadeira), zigzag ou quiral. Os nanotubos armchair são caracterizados por um vetor quiral do tipo (n, n) enquanto o zigzag $(n, 0)$, os nanotubos quirais possuem $n \neq m$ e $0 < m < n$.

Figura 5: *Vetores que caracterizam os nanotubos de bn a partir da folha de nitrito de boro e os tipos de nanotubos: armchair, zigzag e quiral.*

O ângulo entre o vetor C_h e o vetor de base $\vec{a}_1$ é definido como ângulo quiral θ e varia entre 0° e 30° . Os nanotubos zigzag possuem $m = 0$ e portanto $\theta = 0^\circ$, para os nanotubos armchair $\theta = 30^\circ$. Os nanotubos quirais possuem valores de θ intermediários, $0^\circ < \theta < 30^\circ$.

Os índices n e m definem não só a geometria dos nanotubos, mas muito de suas propri-

idades. O comprimento da circunferência do tubo (L) e ângulo quiral θ pode ser facilmente determinado a partir dos índices (n,m),

$$L = |\vec{C}_h| = a \frac{\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad \text{e} \quad D_{tubo} = \frac{L}{\pi}, \quad (0.2)$$

e diâmetro, como uma consequência da definição de circunferência, é dado por

$$D_{tubo} = \frac{L}{\pi}. \quad (0.3)$$

Para especificar as propriedades de simetria dos nanotubos, é necessário definir o vetor translação $\vec{T}$. Este vetor descreve a direção do eixo do nanotubo e corresponde ao comprimento do mesmo,

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2. \quad (0.4)$$

Os vetores $\vec{T}$ e C_h definem a célula unitária no espaço real de um nanotubo, de forma que a célula unitária do nanotubo gerado pela folha de bn mostrada na figura 6 (a) é a área hachurada. Usando a condição $h \cdot \vec{T} = 0$, obtém-se

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_r} \quad \text{e} \quad t_2 = -\frac{2n+m}{d_r} \quad (0.5)$$

onde d_r é o máximo divisor comum entre $2m+n$ e $2n+m$. O vetor translacional é particularmente útil porque permite determinar a partir do vetor quiral (n,m) o comprimento e o número de hexágonos da célula unitária, tal que

$$l = |\vec{T}| = \frac{\sqrt{3}L}{d_r} \quad \text{e} \quad N = 2 \frac{|\vec{T} \times \vec{C}_h|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|}. \quad (0.6)$$

As propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono são sensivelmente dependentes do diâmetro e da quiralidade. Para os de parede simples, aqueles zigzag são metálicos ou semicondutores com um *gap* entre 0 e 1 eV para os de carbono, dependendo do diâmetro, enquanto que os armchairs são sempre metálicos, independente do diâmetro. Já para os nanotubos de nitreto de boro, há a abertura do *gap* para um comportamento isolante com 5,8eV, independente da quiralidade.

Um comportamento característico dos tubos de nitreto de boro é que, a depender do tamanho do seu diâmetro, a hibridização pode influenciar no *gap* ou não. Por exemplo, se o tubo com $(n,0)$ com $n > 12$ (correspondendo a um diâmetro maior que 9,5Å) apresenta um *gap* de 5.8eV aproximadamente, porém, se o diâmetro for com valores inferiores a este, o *gap* diminui de forma rápida quando a curvatura aumenta, chegando a 3,1eV quando o diâmetro for cerca de 5,35Å. Uma explicação para isto se dá pelo surgimento de hibridização $\sigma - \pi$ que ajuda na

redução do *gap*.

Para os nanotubos de nitreto de boro, de acordo com Rubio [47], os que possuem quiralidade $(n,0)$ possuem *gap* direto no ponto Γ , diferente daqueles com quiralidade (n,n) , que possuem *gap* indireto na direção $\Gamma - X$.

Neste trabalho investigamos tubos do tipo $B_xC_yN_z$ e é interessante saber que, de acordo com Saikia [48], estas ilhas são formadas devido a uma forte tendência de boro e nitrogênio ficarem ligados. Há uma maior estabilidade quando são potencializadas as ligações B-N e C-C, resultando nesses agregados. Em particular, estudaremos configuração tipo ilha como descrito por [49]. Tal comportamento deve-se, [44], a uma maior estabilidade das ligações B-N e C-C, quando comparadas a outras ligações. Consequentemente o sistema tenderá a potencializar o número de ligações B-N e C-C em detrimento de ligações B-B ou N-N, por exemplo. Além disso, é importante ressaltar que a motivação principal desse trabalho é controlar o *gap* deste material semicondutor, descobrir suas propriedades e características, já que um nanotubo de carbono, enquanto condutor, passará a ter uma abertura do *gap* devido a presença dos agregados de nitreto de boro, que são isolantes. Uma técnica de controle desses materiais é a aplicação de um campo elétrico externo nos tubos [50], que provoca uma variação do *gap* de energia. Essa variação depende da direção na qual é aplicado o campo, onde pode haver polarização ou apenas deslocamento dos estados próximos das ligações C-B e C-N. A seguir vamos estudar a metodologia necessária para obtermos os resultados.

Teoria e Metodologia Empregada

O métodos computacionais buscam simular a realidade física através de cálculos sofisticados que envolvem uma alta taxa de computação. O *abinitio*, ou primeiros princípios é o método no qual os parâmetros de entrada são constantes fundamentais da natureza e números atômicos dos elementos presentes no problema. Essa metodologia tem por base métodos de estrutura eletrônica, onde podemos citar a aproximação de Born-Oppenheimer, a Teoria do Funcional da Densidade dentre outros, sendo então necessários discutirmos sobre eles.

O Hamiltoniano Eletrônico

Como buscamos entender o que acontece no sistema de átomos ou moléculas, então temos um tratamento quântico do nosso problema. A informação que queremos buscar está totalmente contida na função de onda, que é solução da equação de Schrödinger. A forma da equação de Schrödinger independente do tempo é dada por:

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (1.1)$$

Na equação, $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano, E é a energia total e ψ é a função de onda do sistema. A intenção é encontrar soluções mais refinadas possíveis, de preferência de modo analítico. Neste sentido, o átomo de hidrogênio e o oscilador harmônico são alguns dos sistemas que possuem tal solução exata analiticamente. A partir de 3 corpos, não há solução exata, ou seja, para grandes sistemas, ou sistemas de muitos corpos é necessária a criação de métodos de aproximação para nos aproximarmos de uma solução mais real possível para o Hamiltoniano. Especificamente, como o tratamento neste trabalho é sobre elétrons e núcleos atômicos, tendo estes velocidades inferiores à da luz, o Hamiltoniano para um sistema de várias partículas(veja a figura 2.1) vai ser a soma das energias cinéticas não relativísticas e das interações Coulombianas dos elétrons e dos núcleos, ou seja, o tratamento é não relativístico e a expressão é dada por:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee}. \quad (1.2)$$

Aqui $\hat{T}_N$ é o operador energia cinética dos núcleos, $\hat{T}_e$ é o operador energia cinética dos elétrons, V_{NN} é o operador de energia potencial da repulsão núcleo-núcleo, V_{Ne} é o operador de

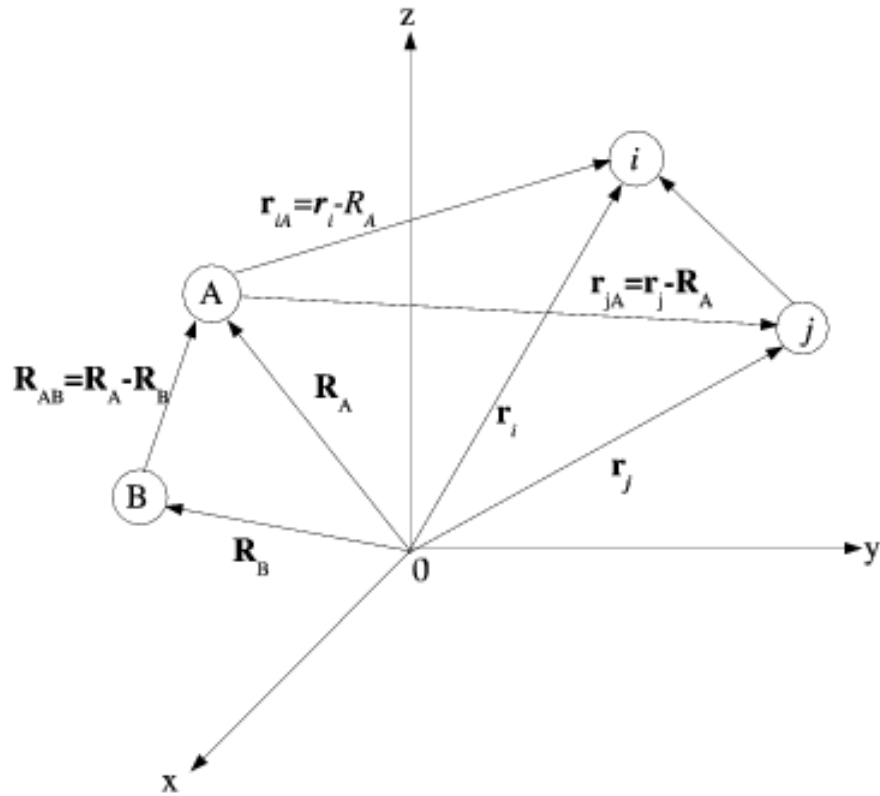


Figura 1.1: Localização espacial dos elétrons (i,j) e núcleos (A,B) em um sistema de coordenadas.

energia potencial da atração elétron-núcleo e $\hat{V}_{ee}$ é o operador de energia potencial da repulsão elétron-elétron. Usando o sistema de Unidades Atômicas[26] no qual a carga eletrônica, a massa eletrônica, e a constante de Planck dividida por 2π têm valores unitários, podemos escrever:

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{M_A} \quad (1.3)$$

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad (1.4)$$

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{B \neq A}^N \sum_{A=1}^N \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_{AB}|} \quad (1.5)$$

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{|\vec{r}_{iA}|} \quad (1.6)$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^n \sum_{i=1}^n \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|}, \quad (1.7)$$

onde Z_A é a carga nuclear do núcleo A, $|\vec{R}_{AB}|$ é a distância entre o núcleo A e o núcleo B, $|\vec{r}_{iA}|$ é a distância entre o elétron i e o núcleo A, $|\vec{r}_{ij}|$ é a distância entre o elétron i e o elétron j. Com essa forma de Hamiltoniano podemos estudar as aproximações utilizadas nessa dissertação. Começaremos pela Aproximação de Born-Oppenheimer.

1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A proposta de Born e de Oppenheimer foi que a razão entre as massas dos elétrons e dos núcleos fossem pequenas ($m_{\text{núcleo}} \approx 10^4 m_{\text{elétron}}$) a ponto de considerarmos os núcleos como estáticos em relação aos elétrons, ou seja, que o termo de energia cinética nuclear fosse muito inferior em relação os outros termos. Assim podemos tentar visualizar o sistema como tendo os elétrons movimentando-se sujeitos a um campo externo gerados pelos núcleos estáticos, com o potencial núcleo-núcleo permanecendo constante. Então o Hamiltoniano passa a ser escrito na forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + V_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} = \hat{H}_{ele} + V_{NN}, \quad (1.8)$$

onde,

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (1.9)$$

é o chamado Hamiltoniano eletrônico que descreve o movimento de n elétrons em um campo de N cargas pontuais fixas (os núcleos). Como uma constante adicionada a um operador não altera as autofunções do mesmo, podemos adicioná-la ao final. Podemos escrever

$$\hat{H}_{ele}\Psi_{ele}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) = E_{ele}\Psi_{ele}(\vec{r}_i, \vec{R}_A). \quad (1.10)$$

Para cada conjunto nuclear, temos diferentes $\Psi_{ele}(\vec{r}_i, \vec{R}_A)$, e a energia total do sistema fica

$$E = E_{ele} + V_{NN}, \quad (1.11)$$

que é justamente a soma da energia eletrônica com a constante adicionada no operador Hamiltoniano. Este tratamento possui seus problemas pois algumas interações influenciam mais do que o esperado. Um método que utiliza a consideração com mais interações é o método de Hartree.

1.2 Teoria de Hartree

O método, proposto por D. R. Hartree em 1928[27] busca solucionar o problema da interação entre elétrons. Ele considera os elétrons como partículas independentes que movem-se

em um potencial central efetivo incluindo a atração entre os núcleos e o efeito médio da repulsão dos outros elétrons. Assim a função de onda ψ para o sistema de n elétrons transforma-se em um conjunto de n funções de onda ϕ_i de um elétron.

Vamos supor que o hamiltoniano total do sistema de n elétrons seja escrito de forma desacoplada, ou seja, o somatório de vários hamiltonianos $\hat{h}_i$ que descrevem, a energia de um único elétron dado por:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i, \quad (1.12)$$

estamos nos concentrando somente no problema eletrônico, omitindo os índices subscritos “ele”. Uma solução para a função de onda total $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n)$ dos elétrons é o produto de funções de onda de átomos hidrogenóides, tal como a Equação de Schrödinger para partículas não interagentes,

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\phi_3(\vec{r}_3)\dots\phi_n(\vec{r}_n). \quad (1.13)$$

Este é o produto de Hartree, onde cada função de onda ϕ_i de um elétron dependente apenas das coordenadas espaciais, conhecida como orbital molecular (OM) ou orbital espacial, esta deve satisfazer a condição de normalização

$$\int d\vec{r}_i |\phi_i|^2 = 1, \quad (1.14)$$

e obedecer a equação de Hartree dada abaixo:

$$\hat{h}_i \phi_i(\vec{r}_i) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|} + U(\vec{r}_i) \right) \phi_i(\vec{r}_i) = E_i \phi_i(\vec{r}_i), \quad (1.15)$$

que é uma equação de autovalores da energia para o elétron “i” localizado em $\vec{r}_i$ deslocando-se num potencial que é formado em parte Coulombiano atrativo devido aos núcleos de cargas Z_A e um fator repulsivo devido à densidade de carga de todos os outros elétrons, onde foi substituída a interação dos elétrons “i” com os demais por um potencial central médio dado por

$$U(\vec{r}_i) = \sum_{j \neq i} \int \frac{d\vec{r}_j |\phi_j|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (1.16)$$

chamado de potencial de Hartree, que indica que cada elétron interage com a distribuição eletrônica $|\phi_j|^2$ de cada um dos demais elétrons. Observemos que a energia eletrônica total seria a soma de todas as energias E_i , correspondendo ao autovalor do Hamiltoniano da equação 1.12.

Foi suposto que os elétrons fossem partículas distinguíveis, já que atribuímos um estado específico a cada um deles e construímos a função de onda para tal sistema como um produto desses estados. Mas sabemos que os elétrons são partículas indistinguíveis que obedecem ao

Princípio de Exclusão de Pauli, e que a Teoria de Hartree falha ao considerar somente as coordenadas espaciais dos elétrons, desconsiderando as coordenadas de spin. Nesse sentido, essa teoria foi aperfeiçoada por V. Fock que, no intuito de melhorar alguns aspectos falhos da Teoria de Hartree, introduziu a antissimetria através do determinante de Slater. Com a introdução do Princípio Variacional e da antissimetria, o método de Hartree passou a ser conhecido como Aproximação de Hartree-Fock.

1.3 Aproximação de Hartree-Fock

Em 1930, V.Fock mostrou que, com o objetivo de satisfazer o princípio de exclusão de Pauli, o método do campo auto-consistente modificaria-se de modo que todos os elétrons pudessem ser permutados entre todos os orbitais. Este princípio, baseado em observações, foi proposto em 1925 por W. Pauli[28], e segundo ele, nenhum elétron num átomo pode ter os mesmos valores para os quatro números quânticos n (Número Quântico Principal), l (Número Quântico Momento Angular Orbital), m (Número Quântico Orbital Magnético) e m_s (Número Quântico Magnético de Spin do Elétron). Se dois elétrons estiverem ocupando o mesmo orbital, eles devem ter os mesmos valores de n , l e m , mas os seus números quânticos de spin deverão ser diferentes. Esses dois elétrons que ocupam o mesmo orbital, porém com valores de m_s de sinais contrários, são chamados elétrons emparelhados.

Então um elétron é descrito não somente pelas suas coordenadas espaciais, mas também pelas suas coordenadas de spin que podem assumir duas situações: *up* ou *down*. Dessa forma, a função de onda completa que descreve o sistema deve ser função das coordenadas espaciais ($\vec{r}$) e de spin (ξ):

$$\phi = \phi(\vec{r}, \xi). \quad (1.17)$$

As funções de onda que descrevem as coordenadas do elétron são denominadas de *spin*-orbitais. Chamaremos de $\vec{x}$ as coordenadas espaciais e de spin, ficando com $\phi(\vec{x})$ para indicar a função spin-orbital.

Sabemos que partículas idênticas de spin semi-inteiro são descritas por funções de onda antissimétricas. Assim, para um sistema de n férmions idênticos, a função de onda deve ser anti-simétrica com respeito à troca das coordenadas em $\phi(\vec{x})$ de quaisquer dois elétrons,

$$\phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_n) = -\phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_n). \quad (1.18)$$

O produto de Hartree não satisfaz o princípio de Pauli, mas podemos obter funções de onda anti-simetrizadas através de uma combinação linear de soluções do tipo 1.13 que, para n

partículas, a resposta é o Determinante de Slater[29, 30, 31]:

$$\phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_1(\vec{x}_2) & \dots & \phi_1(\vec{x}_n) \\ \phi_2(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_2(\vec{x}_n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_n(\vec{x}_1) & \phi_n(\vec{x}_2) & \dots & \phi_n(\vec{x}_n) \end{vmatrix}$$

O termo $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ é um fator de normalização. Observa-se que a troca de duas partículas significa a troca de duas colunas no determinante e isto ocasiona uma troca de sinal, e obtemos funções de onda anti-simétricas. O determinante de Slater nos dá uma versão limitada do Princípio de Exclusão de Pauli, visto que se dois spin-orbitais forem idênticos, a função de onda desaparece não podendo representar elétrons. Temos ainda que se dois elétrons são descritos por uma mesma função orbital, então eles devem ser escritos por funções de spin diferentes.

Para obtenção das equações de Hartree-Fock, usa-se o Princípio Variacional explanado logo abaixo.

O Princípio Variacional

O princípio variacional é utilizado para encontrar a energia aproximada do estado fundamental de um sistema com o Hamiltoniano H . Esse método é baseado no fato do valor esperado do Hamiltoniano num estado $|\phi\rangle$, qualquer, normalizado, ser o limite superior para a energia do estado fundamental, ou seja, se

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1, \quad (1.19)$$

então

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle \geq E_0. \quad (1.20)$$

Onde E_0 é a energia do estado fundamental e, quando $\phi = \phi_0$ a igualdade acima é satisfeita.

Expandiremos a autofunção ϕ nas autofunções de H que formam um conjunto completo

$$\phi = \sum_n c_n u_n. \quad (1.21)$$

Como u_n é uma autofunção de H , ela deve obedecer a equação de Schrödinger,

$$\hat{H}u_n = E_n u_n. \quad (1.22)$$

Desenvolvendo o valor médio do Hamiltoniano que aparece na equação 1.20 temos

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \langle \sum_m c_m u_m | \hat{H} | \sum_n c_n u_n \rangle = \sum_m \sum_n c_m^* c_n E_n \langle u_m | u_n \rangle. \quad (1.23)$$

como,

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1 = \left\langle \sum_m c_m u_m \middle| \sum_n c_n u_n \right\rangle = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \langle u_m | u_n \rangle = \sum_n |c_n|^2, \quad (1.24)$$

a equação 1.23 fica

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_n E_n |c_n|^2. \quad (1.25)$$

Sabendo que a energia do estado fundamental é menor do que qualquer outra energia, ou seja, é o mais baixo autovalor,

$$E_n \geq E_0, \quad (1.26)$$

temos

$$\langle H \rangle \geq E_0 \sum_n |c_n|^2 = E_0, \quad (1.27)$$

e finalmente obtemos o resultado 1.20. A base do método variacional é testar várias funções que são tentativas normalizadas até que $\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$ seja mínimo, aproximando-se da energia fundamental do sistema. Então a melhor função de onda é aquela nos dá a energia mais baixa.

As equações de Hartree-Fock.

Usamos o determinante de Slater para obtermos Hartree-Fock através do princípio Variacional como função tentativa substituindo-o na equação 1.20, além de usarmos a condição de ortonormalidade dos spin-orbitais $\langle \phi_i(\vec{x}) | \phi_j(\vec{x}) \rangle = \delta_{ij}$. Deste modo, obtemos as equações de Hartree-Fock

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|\vec{r}_{iA}|} \right) \phi_i(\vec{x}) + U(\vec{r}_i) \phi_i(\vec{x}) - \left(\sum_j \int \frac{\phi_j^*(\vec{x}_j) \phi_i(\vec{x}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j \right) \phi_i(\vec{x}) = E_i \phi_i(\vec{x}). \quad (1.28)$$

O primeiro termo entre parênteses representa a energia cinética e a interação com os núcleos do i -ésimo elétron. Como visto, o potencial que aparece no segundo termo representa a energia potencial média devido aos outros $n - 1$ elétrons e o termo que aparece por último entre parênteses representa um termo de troca que leva em conta os efeitos de interação entre o spin-orbital i com os demais $n - 1$ orbitais e surge da antissimetria da função de onda dos elétrons. A soma dos potenciais dos segundo e terceiro termos é denominada potencial efetivo de Hartree-Fock. Podemos escrever as equações de Hartree-Fock como

$$\hat{H}_i^{efe} \phi_i(\vec{x}) = E_i \phi_i(\vec{x}), \quad (1.29)$$

com,

$$\hat{H}_i^{efe} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|\vec{r}_{iA}|} + \sum_{j \neq i} \int \frac{\vec{dr}_j |\phi_j|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_j \int \frac{\phi_j^*(\vec{x}_i) \phi_i(\vec{x}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \vec{dr}_j \quad (1.30)$$

Estas equações formam um sistema de equações diferenciais acopladas, que devem ser resolvidas por aproximações sucessivas. Inicialmente parte-se de uma aproximação $\{\phi^0\}$ e calcula-se os potenciais efetivos $\{V_{efe}^0\}$. A partir deles, resolve-se as equações de Hartree-Fock para obter a primeira aproximação das soluções na seguinte forma:

$$\{\phi^0\} \longrightarrow \{V_{efe}^0\} \longrightarrow \{\phi^1\} \longrightarrow \{V_{efe}^1\}.$$

Este procedimento se repete até que se alcance a convergência

$$\begin{aligned} |\phi_i^{n+1} - \phi_i^n| &\leq \varepsilon, \\ |V_{efe}^{n+1} - V_{efe}^n| &\leq \delta. \end{aligned}$$

Vimos que o Método de Hartree-Fock está baseado na determinação da função de onda que depende de $3n$ variáveis (três variáveis espaciais para cada elétron) e ainda a variável de spin. O problema é que a capacidade computacional tem que ser muito grande e neste método não aparece o termo de correlação eletrônica. Nesse sentido, outros métodos mais eficientes passaram a ser desenvolvidos, dentre eles, a Teoria do Funcional da Densidade.

1.4 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) é um método auto-consistente para cálculos de problemas do estado fundamental de muitos corpos e surgiu como uma alternativa aos tradicionais métodos *ab-initio* padrões (baseados nas equações de Hartree-Fock-Roothaan), e se destacou pela vantagem em velocidade computacional e espaço em memória[32].

O principal objetivo da DFT é substituir a função de onda pela densidade eletrônica que descreve a distribuição de cargas em uma molécula. A vantagem é que a densidade eletrônica é uma função de somente três variáveis, enquanto a função de onda depende de $3n$ variáveis. A densidade eletrônica é a base da DFT, onde todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental do sistema podem ser consideradas como um único funcional da densidade eletrônica. A teoria foi consolidada com os trabalhos de Hohenberg e Kohn em 1964[33] e de Kohn e Sham em 1965[34], e nela a energia total E do sistema passa a ser escrita como um funcional da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, ou seja, $E[\rho(\vec{r})]$. Nesses trabalhos, os autores provaram dois teoremas

que são essenciais para a DFT.

1.4.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

O Primeiro teorema

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn afirma que a densidade de carga $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental (a menos de uma constante) de um sistema de elétrons interagentes em um dado potencial externo $v(\vec{r})$, determina esse potencial univocamente, ou seja,

$$v(\vec{r}) = v[\rho(\vec{r})]. \quad (1.31)$$

A prova desse teorema é feita numa redução ao absurdo. Seja $\rho(\vec{r})$ a densidade do estado fundamental de um certo sistema de n elétrons sujeitos a um potencial externo $v_1(\vec{r})$, caracterizado pela função de onda Φ_1 e pelo hamiltoniano $\hat{H}_1$ com uma energia E_1 . Nesse caso temos $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$, onde $\hat{T}$ é a energia cinética, $\hat{U}$ é a energia da interação elétron-elétron e $\hat{V}$ é a energia potencial. Assim,

$$E_1 = \langle \Phi_1 | \hat{H}_1 | \Phi_1 \rangle, \quad (1.32)$$

onde

$$\langle \Phi_1 | \hat{H}_1 | \Phi_1 \rangle = \langle \Phi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_1 \rangle + \langle \Phi_1 | v_{ext1} | \Phi_1 \rangle \quad (1.33)$$

e

$$v_{ext1} = \sum_{i=1}^n v_1(\vec{r}_i). \quad (1.34)$$

Lembremos que podemos escrever a densidade eletrônica como

$$\rho(\vec{r}) = \langle \Phi | \sum_{i=1}^n \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Phi \rangle \quad (1.35)$$

e então

$$\langle \Phi_1 | v_{ext1} | \Phi_1 \rangle = \sum_{i=1}^n \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_n \Phi_1(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) v_1(\vec{r}_i) \Phi_1^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) \quad (1.36)$$

$$\langle \Phi_1 | v_{ext1} | \Phi_1 \rangle = \int \rho(\vec{r}) v_1(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.37)$$

Logo

$$E_1 = \langle \Phi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_1 \rangle + \int \rho(\vec{r}) v_1(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.38)$$

Agora vamos supor que existe um segundo potencial externo $v_2(\vec{r})$ diferente de $v_1(\vec{r}) + cte$ que dá origem ao Hamiltoniano $\hat{H}_2$ e função de onda Φ_2 que leve à mesma densidade $\rho(\vec{r})$, ou seja

$$E_2 = \langle \Phi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_2 \rangle + \int \rho(\vec{r}) v_2(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.39)$$

Considerando estados não degenerados, pelo Princípio Variacional temos

$$\begin{aligned} E_1 &< \langle \Phi_2 | \hat{H}_1 | \Phi_2 \rangle = \int \rho(\vec{r}) v_1(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Phi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_2 \rangle \\ &= E_2 + \int (v_1(\vec{r}) - v_2(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \end{aligned} \quad (1.40)$$

e, de maneira análoga

$$\begin{aligned} E_2 &< \langle \Phi_1 | \hat{H}_2 | \Phi_1 \rangle = \int \rho(\vec{r}) v_2(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Phi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_1 \rangle \\ &= E_1 + \int (v_2(\vec{r}) - v_1(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (1.41)$$

Somando-se as equações 1.40 e 1.41 chegamos em

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1. \quad (1.42)$$

Vemos então que não deve existir um segundo potencial diferente de $v_1(\vec{r}) + cte$ que resulte na mesma densidade $\rho(\vec{r})$. Se duas funções de onda dão origem a uma mesma densidade eletrônica, elas são obrigatoriamente iguais ($\Phi_1 = \Phi_2$) e, dada a densidade eletrônica, o Hamiltoniano e todas as propriedades do sistema ficam unicamente determinados. Assim a densidade $\rho(\vec{r})$ do estado deve conter as mesmas informações que a função de onda do estado em questão. Podemos deduzir que um observável físico designado pelo operador $\hat{O}$ é determinado por $O = \langle \Phi | \hat{O} | \Phi \rangle = O[\rho(\vec{r})]$, sendo portanto um funcional único da densidade eletrônica.

A energia eletrônica total pode ser separada em termos de suas componentes na forma abaixo,

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (1.43)$$

onde $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ é denominado funcional de Hohenberg-Kohn e é um funcional universal, ou seja, é o mesmo para qualquer sistema coulombiano de n elétrons. Aqui $T[\rho]$ é a energia cinética e $V_{ee}[\rho]$ é a energia potencial de interação dos elétrons.

O Segundo Teorema

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn afirma que a energia $E_0[\rho]$ do estado fundamental é mínima para a densidade $\rho(\vec{r})$ exata.

Em linhas gerais esse teorema assegura que o valor mínimo de $E[\rho]$ é obtido, se a densidade tentativa é a verdadeira densidade $\rho_0(\vec{r})$ do estado fundamental, ou seja, $E[\rho] \geq E_0[\rho]$. Para o estado fundamental do sistema, a energia é dada por

$$E[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \langle \Phi_0 | \hat{v}_{ext} | \Phi_0 \rangle. \quad (1.44)$$

Como $\rho_0(\vec{r})$ determina Φ_0 e $\rho(\vec{r})$ determina Φ , e tais densidades eletrônicas correspondem a determinados potenciais externos, podemos aplicar o teorema variacional da seguinte forma

$$E[\Phi_0] < E[\Phi], \quad (1.45)$$

$$\langle \Phi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{v}_{ext} | \Phi_0 \rangle < \langle \Phi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{v}_{ext} | \Phi \rangle, \quad (1.46)$$

$$F_{HK}[\rho_0] + \langle \Phi_0 | \hat{v}_{ext} | \Phi_0 \rangle < F_{HK}[\rho] + \langle \Phi | \hat{v}_{ext} | \Phi \rangle, \quad (1.47)$$

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (1.48)$$

Dessa maneira, a energia total é um funcional único da densidade eletrônica. Resta agora, estudarmos as equações de Kohn-Sham.

1.4.2 As equações auto-consistentes de Kohn-Sham

Na aproximação de Kohn-Sham, a energia cinética presente no funcional de Hohenberg-Kohn é dividida em duas partes: $T_n[\rho]$, que representa a energia cinética de um sistema de n elétrons não interagentes com a mesma densidade eletrônica do sistema original, e $T_c[\rho]$ que descreve a energia de correlação

$$T_n[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \Phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \Phi_i(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.49)$$

O potencial de interação elétron-elétron também pode ser separado em duas partes: $V_H[\rho]$ que é o potencial de Hartree, e $V_x[\rho]$ representando o termo de troca. Assim a energia total do sistema pode ser escrita como um funcional de ρ da seguinte maneira:

$$E[\rho] = T_n[\rho] + T_c[\rho] + V_H[\rho] + V_x[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.50)$$

Podemos unir segundo e o quarto termo do lado direito da equação acima em um só que é chamado de energia de troca-correlação (*exchange-correlation*), ou seja, $V_{xc}[\rho] = T_c[\rho] + V_x[\rho]$, e então podemos reescrever a equação 1.50 como

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \Phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \Phi_i(\vec{r}) d\vec{r} + V_{xc}[\rho] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.51)$$

É bom deixar claro que nessa equação, o termo $V_{xc}[\rho]$ contém todas as informações de correlações excluídas dos outros termos e é, por isso, muito complicado.

Como já temos a expressão para o funcional de energia, vamos agora minimizá-la em relação ao argumento $\rho(\vec{r})$, ou seja, a equação 1.52 deve ser estacionária em relação às variações de $\rho(\vec{r})$

$$\delta E[\rho(\vec{r})] = 0. \quad (1.52)$$

A minimização do funcional de energia ainda está sujeita a um vínculo, que é a conservação da carga eletrônica total, ou seja, o número n de elétrons do sistema deve ser constante: $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n$.

Usando o método de multiplicadores de Lagrange, o funcional a ser minimizado será

$$E[\rho(\vec{r})] - \lambda \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - n \right), \quad (1.53)$$

onde λ é o multiplicador de Lagrange. Consequentemente, temos:

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left[E[\rho(\vec{r})] - \lambda \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - n \right) \right] = 0. \quad (1.54)$$

Para uma melhor compreensão do assunto, vamos começar pelo caso de n elétrons não interagentes submetidos a um potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$. Considerando este fato, a equação 1.50 fica

$$E[\rho] = T_n[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.55)$$

Substituindo então 1.55 em 1.54 obtemos

$$\frac{\delta T_n[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_{ext}(\vec{r}) - \lambda = 0. \quad (1.56)$$

A densidade de carga do estado fundamental para tal sistema não interagente é escrita em termos de cada função de onda Φ_i de um elétron

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i(\vec{r})|^2. \quad (1.57)$$

Para o sistema interagente, o processo de minimização leva a expressão

$$\frac{\delta T_n[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} - \lambda = 0. \quad (1.58)$$

As expressões 1.56 e 1.58 são muito parecidas, a diferença entre elas é que na 1.56 existe um potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$, enquanto que na equação 1.58 temos um potencial efetivo

$$V_{KS}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (1.59)$$

conhecido como potencial de Kohn-Sham. O esquema de Kohn-Sham supõe que existe um Hamiltoniano que corresponde a um sistema de partículas não interagentes sujeitas a um potencial externo que por acaso, gera a mesma densidade do sistema interagente. Consequentemente a densidade de um sistema de muitos corpos, interagindo em um potencial, pode ser calculada pelas conhecidas equações de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}) \right] \Phi_i = E_i \Phi_i \quad (1.60)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{ocup} \Phi_i^* \Phi_i, \quad (1.61)$$

onde o somatório é feito sobre todos os estados ocupados. Aqui, as funções Φ_i são os orbitais de Kohn-Sham e as energias E_i são os correspondentes autovalores de Kohn-Sham.

Esse conjunto de equações deve ser resolvido por cálculos autoconsistentes. Um procedimento correto feito dentro da DFT para a determinação da densidade do estado fundamental é inicialmente, a proposição de um valor inicial para esta, daí constrói-se o potencial de Kohn-Sham V_{KS} que entra na resolução da equação 1.60 onde determinamos novas funções Φ_i . Tendo essas novas funções, calculamos uma nova densidade eletrônica e comparamos com a densidade antiga que tínhamos. Fazemos esse procedimento até que a convergência seja alcançada, ou seja, se a nova densidade tem valor próximo da densidade antiga, dentro dos parâmetros desejados, então essa é a densidade procurada do estado fundamental que minimiza a energia total. Caso contrário, o ciclo recomeça utilizando-se a nova densidade para o potencial de Kohn-Sham, repentinando-se tais procedimentos até que a convergência desejada seja alcançada.

Para chegarmos na expressão da energia total do estado fundamental usando o esquema de Kohn-Sham, podemos escrever

$$\sum_{i=1}^n E_i = T_n[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{KS}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (1.62)$$

e finalmente

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^n E_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int \rho(\vec{r}) V_{xc}(\vec{r}) d(\vec{r}) + V_{xc}[\rho]. \quad (1.63)$$

Da equação acima, vemos que a energia do estado fundamental não é simplesmente a soma dos autovalores de Kohn-Sham.

Ficamos agora com o problema da energia de troca e correlação, já que o funcional $V_{xc}[\rho]$ não possui uma forma exata conhecida. Falaremos da teoria do Pseudopotencial.

1.4.3 Aproximações na Teoria do Funcional da Densidade.

A aproximação mais simples e mais usada para o funcional de troca-correlação $V_{xc}[\rho]$ é a aproximação da densidade local (LDA). Nela, a energia de troca-correlação por elétron em um

ponto $\vec{r}$ de um sistema eletrônico é igual a energia de troca-correlação por elétron em um gás homogêneo que tem a mesma densidade eletrônica no ponto $\vec{r}$. Isso é feito dividindo o sistema eletrônico em pequenos volumes que chamamos de células e dentro dessas, a densidade é considerada como aquela de um gás homogêneo, ou seja, constante, como mostra a figura 1.2.

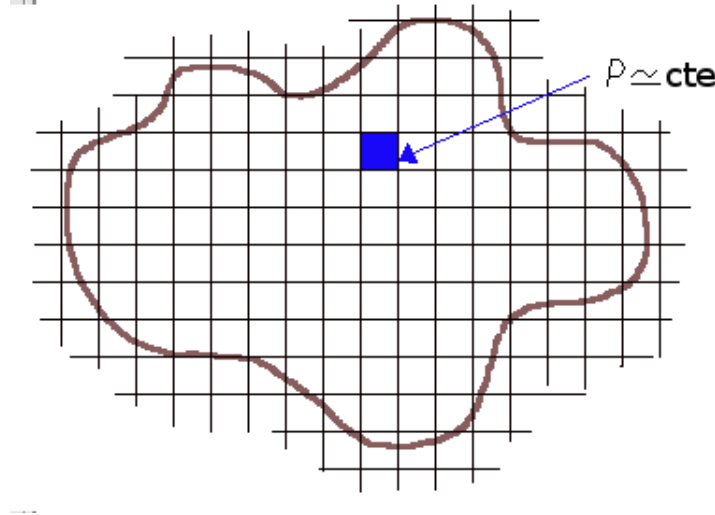


Figura 1.2: Na LDA, o sistema de muitos corpos é considerado como composto, localmente, de sistemas homogêneos de gás, onde em cada pequeno volume a densidade é constante.

Podemos perceber que estamos considerando o funcional $V_{xc}[\rho]$ puramente local, ignorando os aspectos globais. Nesse sentido, ao somarmos sobre todas as células teremos uma aproximação para o termo em questão do sistema como um todo. Assim, escrevemos

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) v_{xc}[\rho(\vec{r})] d(\vec{r}), \quad (1.64)$$

onde $v_{xc}[\rho(\vec{r})]$ representa a energia de troca e correlação por partícula em um gás de elétrons homogêneo e densidade constante.

Quando a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ é fortemente não uniforme, a energia de troca-correlação, calculada usando a densidade de gás de elétrons uniforme, não é uma boa aproximação [?]. Uma forma de melhorar a LDA é usando a aproximação do gradiente generalizado (GGA- *Generalized Gradient Approximation*), que faz com que a contribuição do termo de troca (*exchange*) de cada célula no sistema não homogêneo não dependa apenas da densidade local. Desse modo, pode-se refinar o método LDA expressando o funcional $v_{xc}[\rho(\vec{r})]$ em termos também de gradientes de densidade de carga (GGA) que tem a seguinte fórmula funcional:

$$V_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) d(\vec{r}). \quad (1.65)$$

Mas a solução da DFT não é simples, e é muito difícil de ser resolvida algebricamente, demandando um custo computacional grande para sistemas grandes. Sendo assim, tornam-se

necessárias novas aproximações nesse método, e a mais conhecida está baseada na Teoria do Pseudopotencial para o cálculo da estrutura eletrônica.

1.5 Teoria do Pseudopotencial

Em um átomo, os elétrons do caroço estão fortemente ligados ao núcleo e por isso, não fazem parte das ligações químicas e praticamente não são afetados quando em diferentes ambientes químicos. Por outro lado, os elétrons de valência, fracamente ligados ao núcleo atômico e sujeitos a um fraco potencial, possuem formas suaves para os seus orbitais e são responsáveis pelas interações químicas, além de representar forte influência nas propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas de um sólido. As rápidas oscilações das funções de onda na região próxima aos núcleos, devido ao potencial muito forte e a condição de ortogonalidade entre os estados resultam em um custo computacional alto, além de um conjunto de base grande. Sendo assim, este tratamento reduz o custo computacional, uma vez que ele elimina os estados eletrônicos do caroço, tratando, explicitamente, somente os elétrons de valência. Ao caroço (núcleo + elétrons mais internos) atribui-se um pseudopotencial, que deve reproduzir os estados de valência do átomo real.

Uma característica importante que estes pseudopotenciais devem ter é a chamada transferabilidade, de maneira que o pseudopotencial calculado para um determinado átomo possa ser usado quando este átomo estiver em diferentes ambientes químicos e para tal, o pseudopotencial de norma conservada devem atender às seguintes propriedades[36, 37]:

I) Os autovalores da pseudofunção de onda e da função de onda real devem ser iguais, para a configuração atômica de referência escolhida, isto é:

$$E_l^{ps} = E_l^{real}. \quad (1.66)$$

II) As pseudofunções de onda devem ser iguais às funções de onda reais a partir de um certo raio de corte r_c definido

$$\psi_l^{ps}(\vec{r}) = \psi_l^{real}(\vec{r}), \text{ para } r > r_c. \quad (1.67)$$

Além disso, as derivadas de ψ_l^{ps} e ψ_l^{real} devem ser iguais no ponto $r = r_c$. Isso assegura que a pseudofunção de onda encontre a função de onda real de modo contínuo e diferenciável em r_c .

III) A carga abaixo de r_c deve ser igual para ambas as funções de onda (real e pseudo):

$$\int_0^{r_c} r^2 |\psi_l^{ps}(\vec{r})|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |\psi_l^{real}(\vec{r})|^2 dr. \quad (1.68)$$

O significado dessa expressão é que a carga contida na esfera de raio r_c é igual utilizando qualquer uma das duas funções de onda (conservação da norma). Essa propriedade garante que o potencial eletrostático produzido fora do raio de corte seja o mesmo para as distribuições de carga real e pseudo distribuição de carga e a distribuição de carga real.

Partiremos agora para a construção dos pseudopotenciais de norma conservada, seguindo o procedimento de Zunger e Cohen [38]. Em primeiro lugar, consideramos que a blindagem eletrônica possui simetria esférica, os cálculos serão realizados auto-consistentemente através da solução da equação radial de Kohn-Sham

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(\rho, r) \right) rR_{nl}(r) = E_{nl} rR_{nl}(r), \quad (1.69)$$

onde n é o número quântico principal e l é o momento angular; $V(\rho, r)$ é o potencial de um elétron dado pela soma de $-\frac{Z}{r}$ com o potencial de Hartree mais o potencial de troca-correlação; $R_{nl}(r)$ é a função de onda atômica radial e ρ é a densidade eletrônica para as funções de onda $R_{nl}(r)$ ocupadas. A partir disso, a técnica proposta por Kerker para obter os pseudo-potenciais [39], é substituir a parte oscilatória da função de onda atômica radial $R_{nl}(r)$ na região do caroço por uma função $F(r)$ analítica na região do caroço, sujeita às condições determinadas anteriormente. A formulação geral consiste em achar a pseudofunção apropriada tal que seja idêntica à função efetiva para r maior que uma determinada distância do núcleo, que chamamos de r_c . A função $F(r)$ possui a forma abaixo

$$F(r) = rR_l^{ps}(r) = r[r^l f(r)]. \quad (1.70)$$

Onde $R_l^{ps}(r)$ é a pseudofunção de onda radial na região do caroço ($r < r_c$), e para $f(r)$ pode ser utilizada a função exponencial $e^{p(r)}$, sendo $p(r)$ um polinômio do tipo $p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^4 c_i r^i$. Os parâmetros c_i devem obedecer os critérios estabelecidos nas condições I, II e III, e a pseudofunção de onda não deve possuir nodos. Percebemos então que existe uma grande flexibilidade para a construção dos pseudopotenciais, onde tal processo é otimizado à medida que conseguimos minimizar o número de funções de base.

O pseudopotencial de Troullier-Martins é um refinamento do método de Kerker e também obedece ao princípio de conservação da norma [40]. Esse pseudopotencial mostra-se mais suave que o pseudopotencial de Kerker, apresentando uma rápida convergência na energia total do sistema e é por isso amplamente utilizado na literatura. Os autores sugeriram uma aproximação para o polinômio do tipo

$$p(r) = c_0 + \sum_{2n}^6 c_{2n} r^{2n}, \quad (1.71)$$

onde eles consideraram todos os termos de potências ímpares zero pela simetria. As condições usadas para a determinação dos coeficientes são a continuidade da pseudofunção de onda e das

quatro primeiras derivadas em r_c , e o pseudopotencial blindado deve ter curvatura zero na origem.

Como o “novo” hamiltoniano atuando sobre a pseudofunção de onda deve produzir o mesmo autovalor, a equação de Kohn-Sham torna-se

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{ps}(\rho, r) \right) rR_l^{ps}(r) = E_l rR_l^{ps}(r). \quad (1.72)$$

O pseudopotencial $V^{ps}(r)$ na região do caroço, é obtido a partir da inversão da equação acima, logo

$$V^{ps}(r) = E_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r} R_l^{ps} \frac{d^2}{dr^2} (rR_l^{ps}). \quad (1.73)$$

Como o pseudopotencial deve ser utilizado em diferentes ambientes químicos, devemos remover a blindagem dos elétrons de valência, já que essa depende do ambiente químico. Assim, se removemos os efeitos dos elétrons de valência, obteremos um potencial iônico que independe do ambiente, garantido uma boa transferência para o pseudopotencial e isso é feito subtraindo o potencial de Hartree e o potencial de troca-correlação dos elétrons de valência do potencial blindado, restando o potencial iônico abaixo:

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_l^{ps}(r) - V_H^{ps}[\rho_v] - V_{xc}^{ps}[\rho_v]. \quad (1.74)$$

1.6 Código computacional SIESTA

Para realizar os cálculos de estruturas eletrônicas contidos neste trabalho, usamos o código computacional SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*)[41], que é um programa de simulação computacional por primeiros princípios, isto é, realiza cálculos auto-consistentes utilizando toda teoria aqui descrita. Sendo assim, todo o seu formalismo é fundamentado na Teoria do Funcional da Densidade, usando pseudopotenciais de norma conservada (em nosso trabalho utilizamos os pseudopotenciais de Troullier-Martins) e o termo de troca e correlação é tratado com aproximações de densidade local (LDA) ou aproximações generalizadas do gradiente (GGA). O SIESTA usa condições periódicas de contorno e um conjunto de bases numéricas e localizadas, escrevendo os orbitais de Kohn-Sham como combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO). Em nossos cálculos utilizamos a base DZ incluindo os orbitais de polarização e para o termo de troca-correlação usamos a GGA. A auto-consistência desejada era obtida quando a máxima diferença entre a saída e entrada de cada

elemento da matriz densidade fosse cerca de 10^{-4} . Como utiliza o método auto-consistente, ele usa inicialmente a função de onda do átomo de hidrogênio, depois tenta minimizar os valores até chegar ao critério de convergência.

Utiliza-se arquivos de entrada com extensão .xyz com as coordenadas dos átomos na estrutura em forma de tubo, que inicialmente tinha apenas átomos de carbono, onde modifica-se de acordo com a estequiometria desejada. Após isto, esses dados foram inseridos no arquivo de entrada do SIESTA e foi imposto o critério de convergência de 0.1 eV. Com esses dados iniciais, e as respostas obtidas, faz-se-ão as análises.

Nanotubos e Resultados

2.1 Introdução

Neste capítulo, iremos investigar o efeito do campo elétrico em nanotubos híbridos. Tais nanotubos são formados por 240 átomos onde, destes, 27 são de boro, 27 de nitrogênio e os 186 restantes são de carbono. Essas estruturas são formadas a partir de um nanotubo de carbono fazendo a substituição dos átomos de carbono por átomos de boro e nitrogênio. É bem sabido [49] que a estabilidade destas estruturas é maior quando é maximizada a quantidade de ligações B-N e C-C e minimizada o número de ligações B-B e N-N, resultando numa concentração de B-N (uma ilha) no nanotubo. Além disso, é mais estável também a razão $C_B/C_N = 1$, onde C_B indica que um átomo de boro foi substituído no lugar do carbono e C_N indica a substituição por um átomo de nitrogênio. Na figura abaixo são mostrados tubos armchair (6,6) e zigzag (10,0). Como podemos ver, ambos os tubos estão na direção Z.

Figura 2.1: Nanotubos estudados: Um armchair (6,6) e um zigzag (10,0), ambos com domínios de BN na razão $C_B/C_N = 1$.

Na figura abaixo é mostrada a direção do campo elétrico externo nessas estruturas. Como os tubos tem seu eixo de simetria na direção Z, os campos estão nas direções X e Y e possuem valores de sentido (+) e (-). Foi encontrado que a redução do *gap* de acordo com [50], depende da direção do campo. Tais resultados são discutidos a seguir.

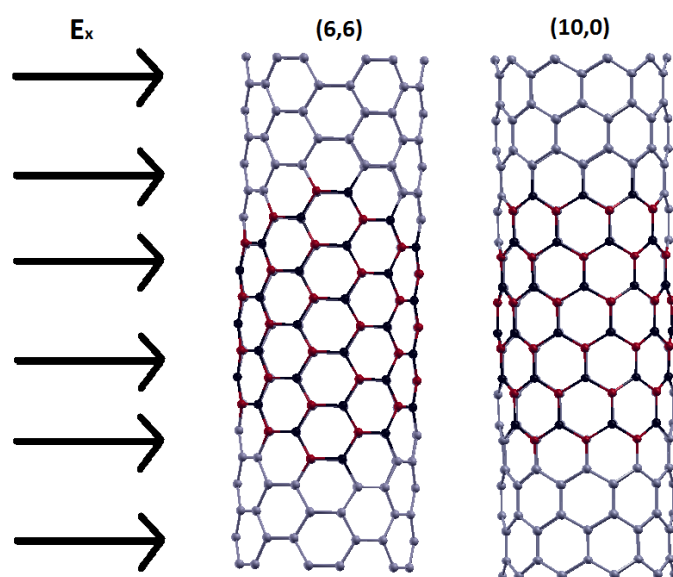


Figura 2.2: Exemplo de aplicação de campo elétrico externo na direção do eixo positivo X.

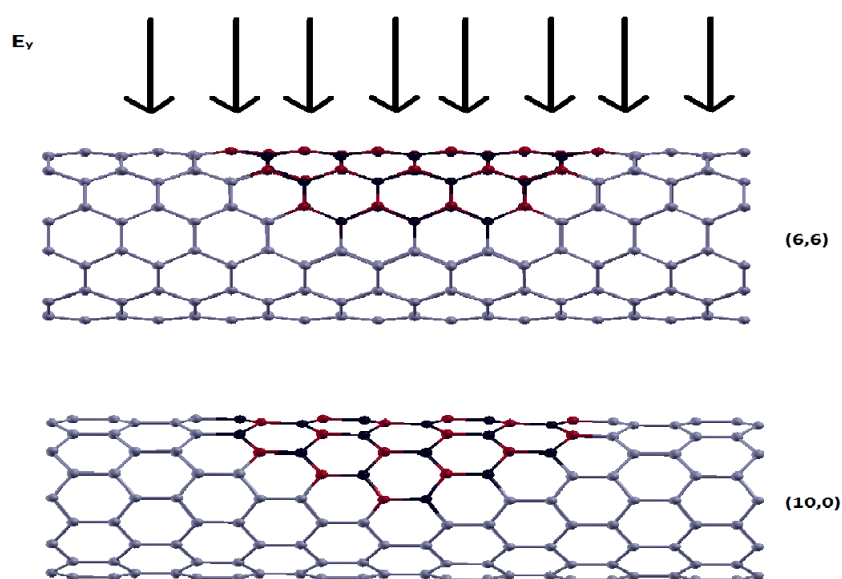


Figura 2.3: Exemplo de aplicação de campo elétrico externo na direção do eixo positivo Y.

2.2 Estabilidade

Nesta seção vamos tratar da estabilidade dos nanotubos usando o conceito de energia de formação. Com esse objetivo vamos obter os valores para os potenciais químicos do carbono, nitrogênio, boro.

A energia de formação pode ser escrita de acordo com o a equação abaixo

$$E_{form} = E_{Tot} - n_B\mu_B - n_N\mu_N - n_C\mu_C. \quad (2.1)$$

Aqui E_{Tot} é a energia total do nanotubo relaxado, valor calculado pelo SIESTA, n_B e μ_B são o número e o potencial químico dos átomos de boro na estrutura, igualmente para valores de n_N e μ_N do nitrogênio e para n_C e μ_C do carbono. Como podemos verificar na Eq(3.1), a energia de formação é definida como a energia necessária para formar um nanotubo híbrido tomando como referência nanotubos totalmente separados, ou seja, tubos de BN ou C.

Os valores dos potenciais químicos são determinados por uma abordagem termodinâmica à temperatura zero Kelvin, feita para a possível presença desses átomos em uma provável síntese dessas estruturas, assim como feito por [45]. Para o cálculo desses potenciais químicos, é preciso determinar o ambiente de crescimento dessas estruturas, ou seja, o reservatório utilizado para que ocorra a síntese, sendo composto por boro ou nitrogênio. O potencial químico do nitrogênio é obtido através da energia total do gás N₂, com $\mu_N = -270,15\text{eV}$. Enquanto que o potencial químico do boro, a fase $\alpha - \beta$ do boro metálico nos dá $\mu_B = -72,22\text{eV}$. Para o carbono, utilizamos o valor do potencial químico para um par C-C, $\mu_{CC}^{Camada} = -309,72\text{eV}$, que é obtido do cálculo de uma monocamada infinita do carbono. A partir da condição de equilíbrio termodinâmico para o par B-N temos que $\mu_{BN} = -350,18\text{eV}$ obtido a partir da folha de BN é encontrado através de:

$$\mu_{BN}^{Camada} = \mu_N + \mu_B. \quad (2.2)$$

A energia de formação é obtida pela razão E_{form}/n_{atoms} [49]. É possível verificar nas tabelas 3.1 e 3.2, que a energia de formação sofre pequenas variações devido a presença do campo elétrico. Ou seja, a presença do campo elétrico externo tem uma influência muito pequena sobre a estabilidade de tais estruturas. Nas tabelas 3.1 e 3.2 é mostrado a diferença de energia total $\Delta E = E_T(\vec{E} \neq 0) - E_T(\vec{E} = 0)$, que é a variação da energia total entre nanotubos com o campo elétrico e sem campo.

Tabela 2.1: Valores da energia de formação e intensidade dos campos do Zigzag.

$ \vec{E} $ (V/Å)	E_{form}/n_X	E_{form}/n_Y
0.00	0.15	0.15
0.05	0.15	0.15
0.1	0.15	0.14
0.3	0.14	0.14
0.5	0.13	0.13

Tabela 2.2: Valores da energia de formação e intensidade dos campos do Armchair.

$\vec{E}$ (V/Å)	E_{form}/n_X	E_{form}/n_Y
0.00	0.15	0.15
0.05	0.15	0.15
0.1	0.15	0.14
0.3	0.14	0.14
0.5	0.13	0.13

Tabela 2.3: Valores da variação da energia e intensidade dos campos do Zigzag.

$\vec{E}$ (V/Å)	ΔE_X (eV)	ΔE_Y (eV)
0.00	0	0
0.05	-0.02	-0.04
0.1	-0.09	-0.11
0.3	-1.11	-1.15
0.5	-2.52	-2.75

Tabela 2.4: Valores da variação da energia e intensidade dos campos do Armchair.

$\vec{E}$ (V/Å)	ΔE_X (eV)	ΔE_Y (eV)
0.00	0	0
0.05	-0.04	-0.05
0.1	-0.12	-0.13
0.3	-1.00	-1.01
0.5	-2.69	-2.69

Como podemos ver, a variação de energia para nanotubos zigzag quanto para armchais independe da direção. A única exceção é o campo externo de 0.5 V/Å, onde encontramos uma variação de 0.23 eV.

A polarizabilidade [52], que é calculada através de $\Delta E = 1/2 \alpha ||\vec{E}||^2$ e mostrada na tabela.

Tabela 2.5: Polarizabilidade $\alpha(\text{eV}(\text{\AA})^2/V^2)$ dos nanotubos zigzag e armchair.

$\vec{E}$ (V/\AA)	Zig_X	Zig_Y	Arm_X	Arm_Y
0.05	16	32	32	40
0.1	20	22	24	26
0.3	25	25.5	25	25.1
0.5	20.2	22	21.5	21.5

Como podemos verificar, a partir da tabela 3.3, que a polarização apresenta valores diferentes, dependendo da direção do campo. Em geral o campo na direção y em ambos no nanotubos apresenta maior valor para a polarização. Além disso, é possível verificar que neste caso os nanotubos zig-zag em geral apresentam maiores valores para a polarização. A seguir faremos uma análise sobre sua estrutura eletrônica, onde investigamos como suas propriedades elétricas variam de acordo com a aplicação do campo elétrico externo.

2.3 Estrutura Eletrônica

O estudo sobre a estrutura eletrônica presente nesta seção é baseada na análise sobre a estrutura de bandas e densidade eletrônica, visualizadas através de gráficos construídos pelos programas XMGRACE e XCRYSDEN, utilizando arquivos de dados gerados pelo SIESTA. Estudaremos o comportamento do *gap* de energia desses materiais relacionando com a energia do campo externo aplicado, com a variação da energia total dos nanotubos estudados e sua polarizabilidade, visando investigar propriedades que podem ser controladas para manipulação desses materiais. Além disso, vamos estimar qual valor do campo que há um fechamento total do *gap* dos nanotubos.

Em primeiro lugar, aplicamos o campo na direção X e veremos como o *gap* de energia dessas estruturas variam.

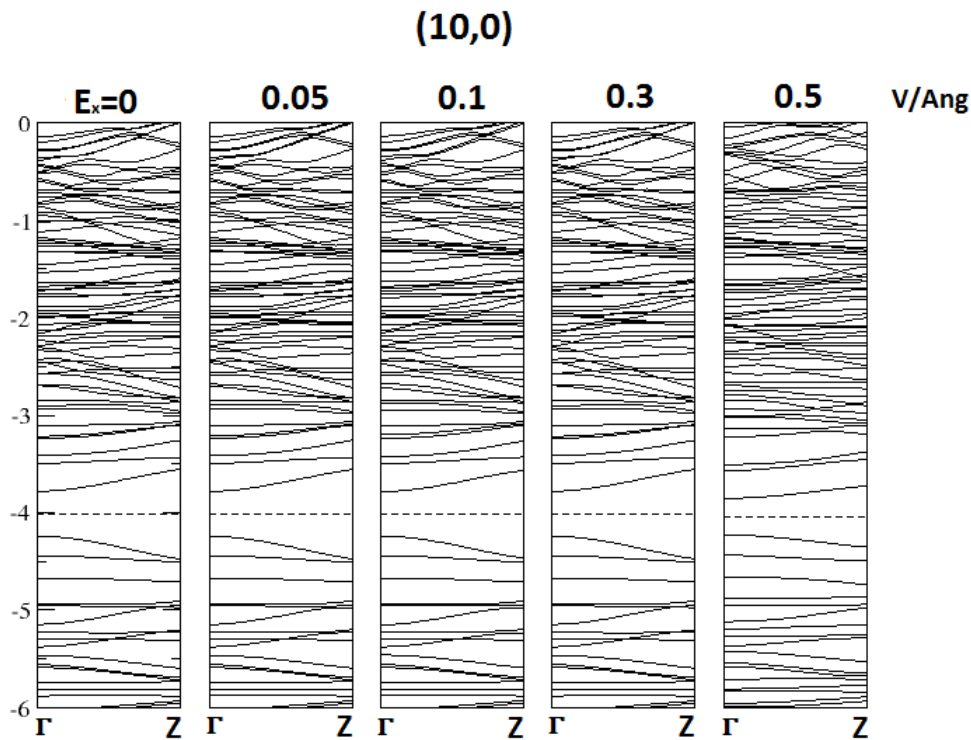


Figura 2.4: Estrutura de bandas dos nanotubos zigzag com campo aplicado na direção X, mostrando uma redução no *gap* de energia.

É possível verificar, a partir das figuras 3.3 e 3.4, que o campo elétrico na direção X induz uma variação no *gap* de energia. O *gap* varia de 0.47 a 0.35 no zigzag e 0.32 a 0.22 no armchair, quando comparado ao tubo sem campo é possível verificar que as modificações nas energias dos valores do *gap* estão associadas ao deslocamento dos estados que estão na região proibida do

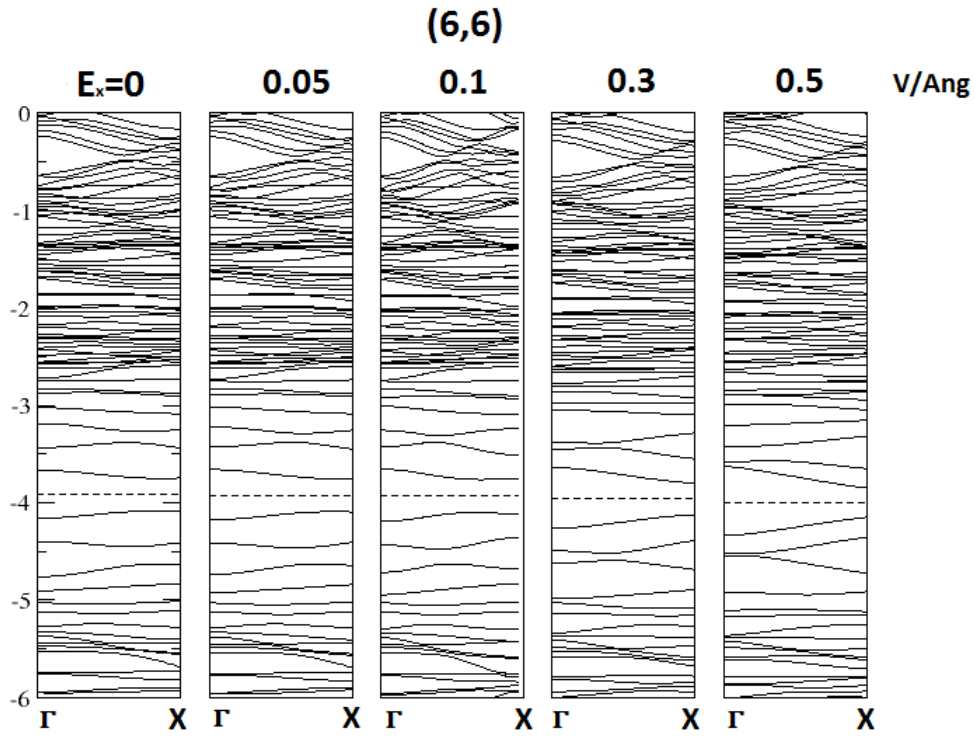


Figura 2.5: Redução do *gap* de energia em nanotubos armchair com campo aplicado na direção X mostrado na estrutura de bandas.

gap, devido as ligações C-N e C-B.

Na figura 3.5, é mostrado a densidade eletrônica para nanotubos com campos nulo e diferente de zero. Na figura 3.5a, podemos verificar que os estados na região do *gap* estão associados as ligações C-N e C-B. Na figura 3.5b é mostrado uma localização mais acentuada destes estados. O mesmo acontece com os estados associados ao HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital* (Mais alto orbital molecular ocupado)). A partir de tal resultado é possível afirmar que há realmente um deslocamento na energia de tais estados. Pois como podemos ver na figura 3.3 com campo $E=0$, tais estados não estão isolados.

Para os nanotubos onde foi aplicado campo elétrico externo na direção Y , podemos verificar a estrutura de bandas, figuras 3.7 e 3.8 que não há redução do *gap* de energia, porém, em ambos os casos, todos os estados se deslocam, inclusive o nível de Fermi. Ou seja, neste caso todos os estados se deslocam e tal deslocamento é proporcional ao valor do *gap*. Tal comportamento pode ser explicado entretanto, que a aplicação do campo introduz um valor de energia do campo elétrico, estados são deslocados em relação ao estado inicial. Além disso, como era de esperar, o sentido do campo muda o sentido do deslocamento da energia e do nível de Fermi na estrutura de bandas. Mas é possível constatar que tal comportamento não provoca uma redução

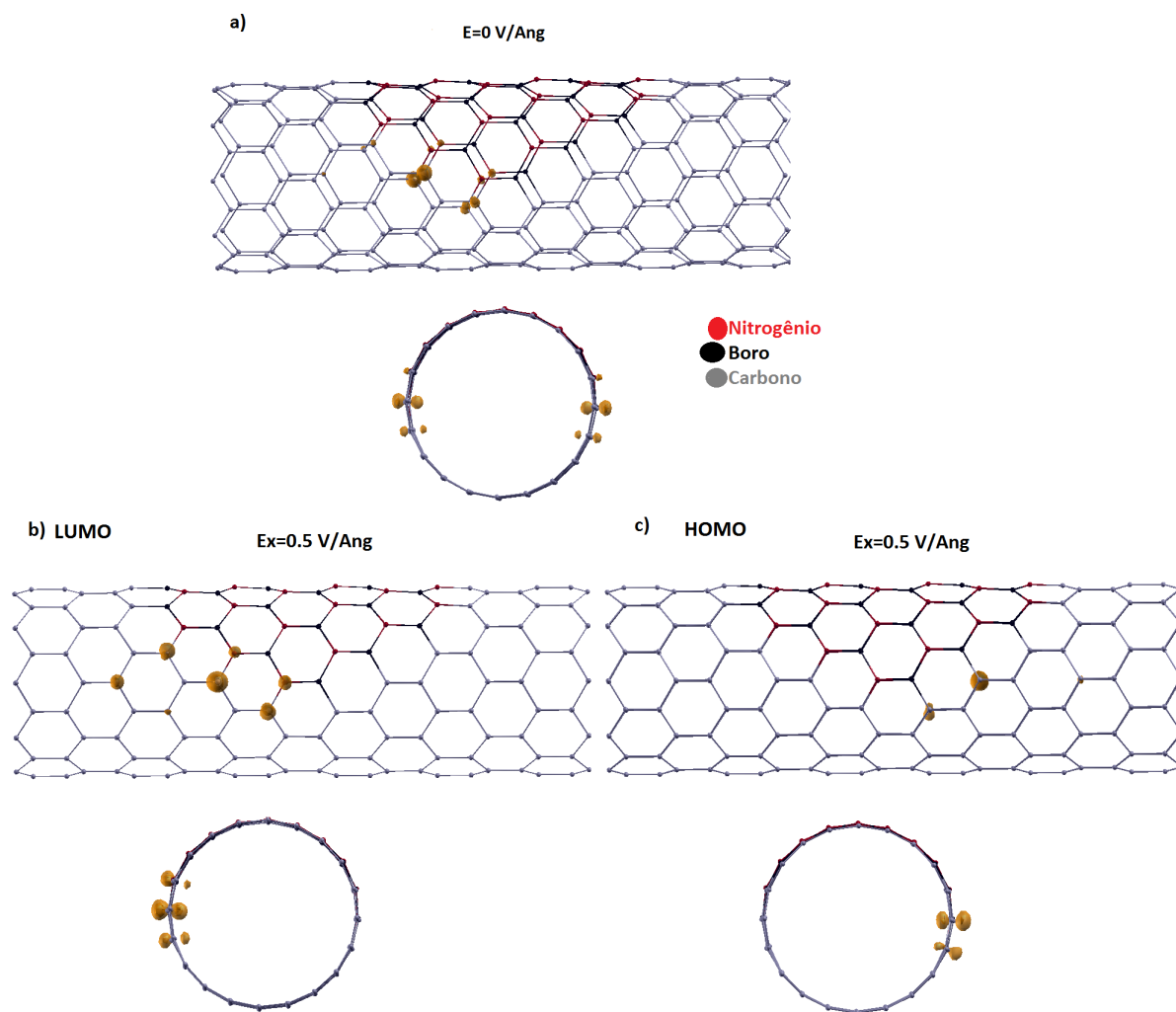


Figura 2.6: LUMO e HOMO do nanotubo (10,0) com o campo elétrico aplicado na direção X.

no valor do *gap* de energia.

O mesmo é válido para os nanotubos armchair (6,6) onde também não ocorre a polarização, mas apenas o deslocamento dos estados e o primeiro orbital molecular desocupado (LUMO) também é associado a átomos de nitrogênio e carbono, e o último orbital molecular ocupado (HOMO) é associado a átomos de boro ligados a átomos de carbono.

Na figura 3.10, podemos ver a densidade eletrônica para o campo aplicado na direção Y é da ordem $-qEy$ que altera todos os estados de energia de mesmo valor. Veremos que no caso do nanotubo zigzag (10,0), a densidade de estados localizada mostra que há uma concentração das cargas nas bordas do defeito mas continua a influência das ligações iônicas do primeiro orbital molecular desocupado (LUMO) ser associado a átomos de nitrogênio e carbono, e o

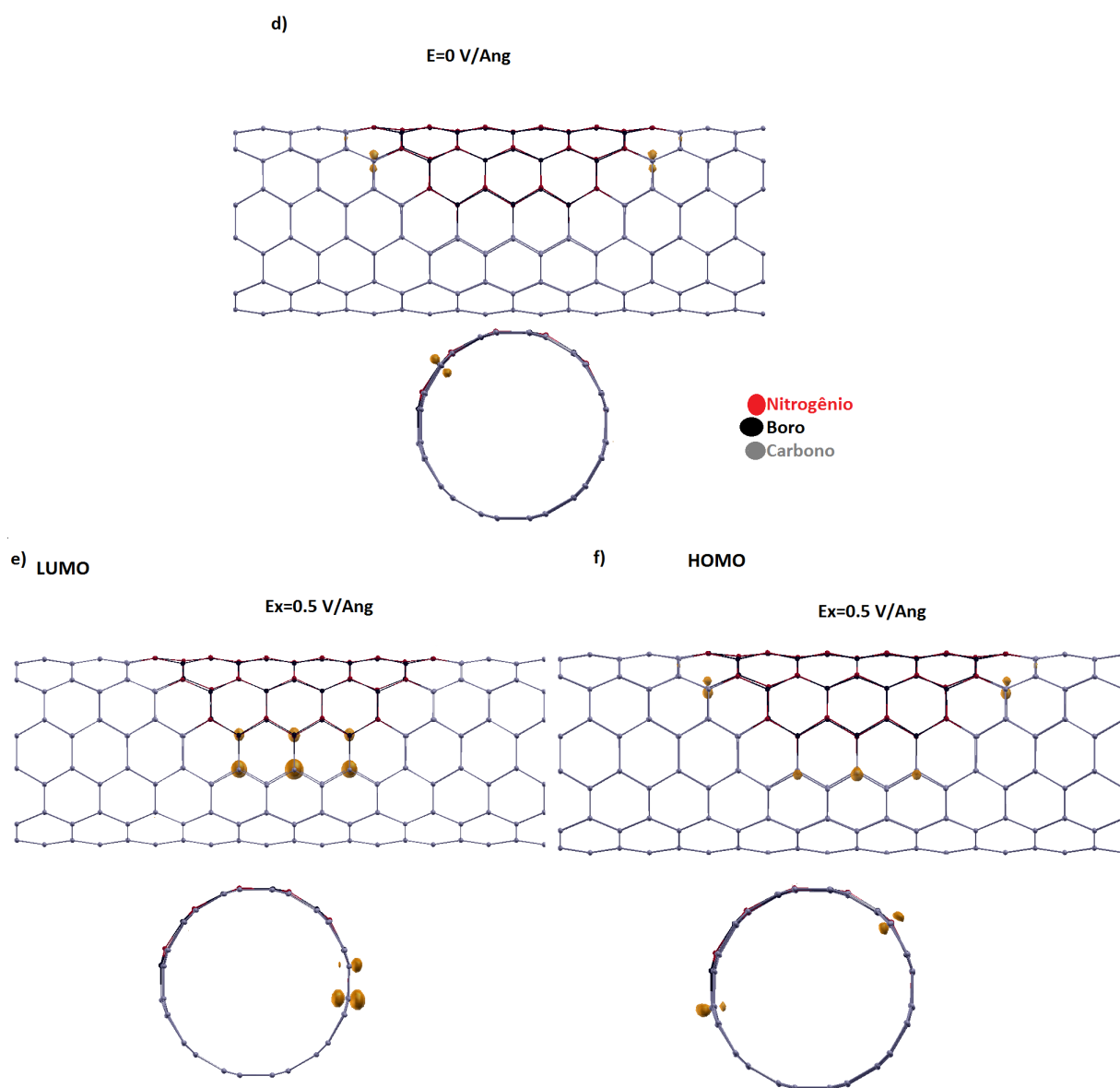


Figura 2.7: LUMO e HOMO do nanotubo (6,6) com o campo elétrico aplicado na direção X.

último orbital molecular ocupado (HOMO) ser associado a átomos de boro ligados a átomos de carbono.

É possível verificar, diferente do caso anterior, que tanto os estados associados as ligações C-N, como os estados associados às ligações C-B são deslocados. Consequentemente, os valores do *gap* são mantidos constantes, independentemente do valor do campo elétrico.

Na tabela 3.4 é mostrados os valores para energia do *gap* como função do campo elétrico, com diferentes valores nas direções X e Y. É possível verificar que tanto no caso de tubos armchair e zigzag, não há qualquer variação no valor do *gap*, quando aplicados campos na direção

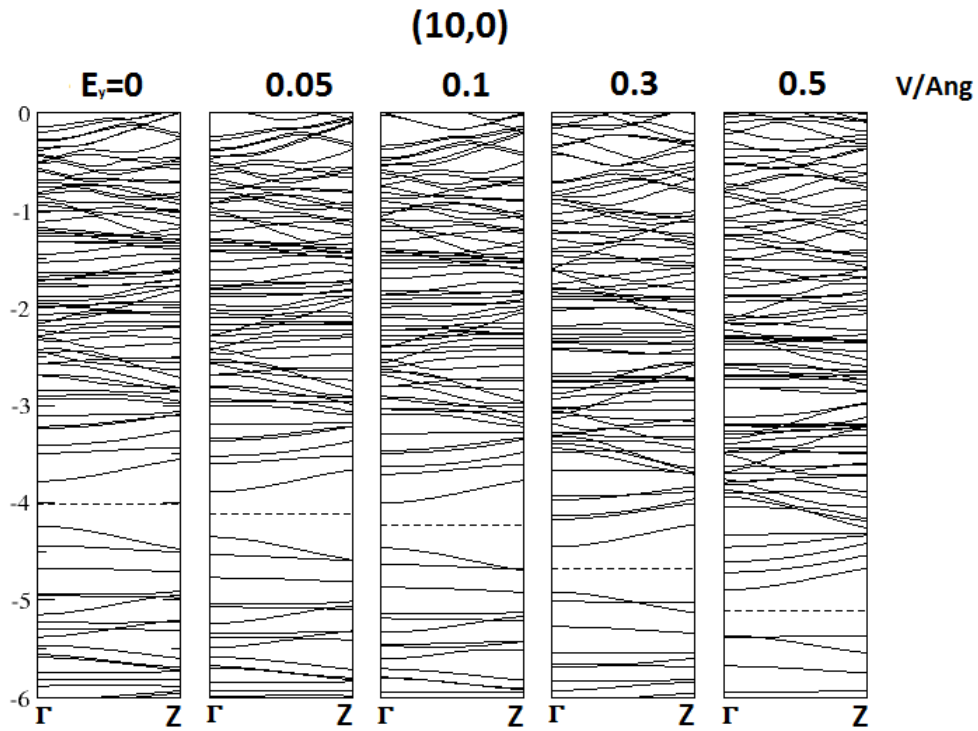


Figura 2.8: Estrutura de bandas para nanotubo (10,0) com campo aplicado na direção Y.

Tabela 2.6: Relação entre campo elétrico externo aplicado e o *gap* de energia correspondente de nanotubos zigzag e armchair.

$\vec{E}$ (V/Å)	gap_{ZigY} (eV)	gap_{ZigX} (eV)	gap_{ArmY} (eV)	gap_{ArmX} (eV)
0.0	0.47	0.47	0.32	0.32
0.05	0.47	0.45	0.32	0.31
0.1	0.47	0.43	0.32	0.30
0.3	0.47	0.42	0.32	0.27
0.5	0.47	0.35	0.32	0.22

Y. Entretanto no caso da direção X há uma variação de 0.12 eV para nanotubos zigzag enquanto que no caso armchair há uma variação máxima de 0.1 eV.

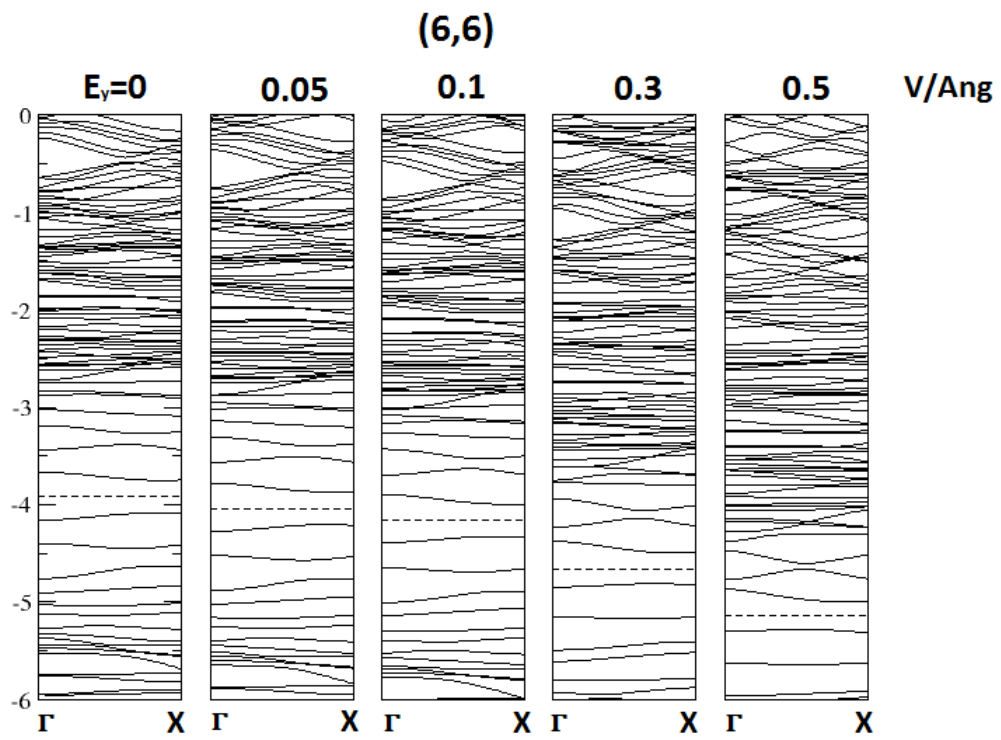


Figura 2.9: Estrutura de bandas para nanotubo (6,6) com campo aplicado na direção Y.

Podemos ainda relacionar a variação da energia ΔE com o *gap* de energia.

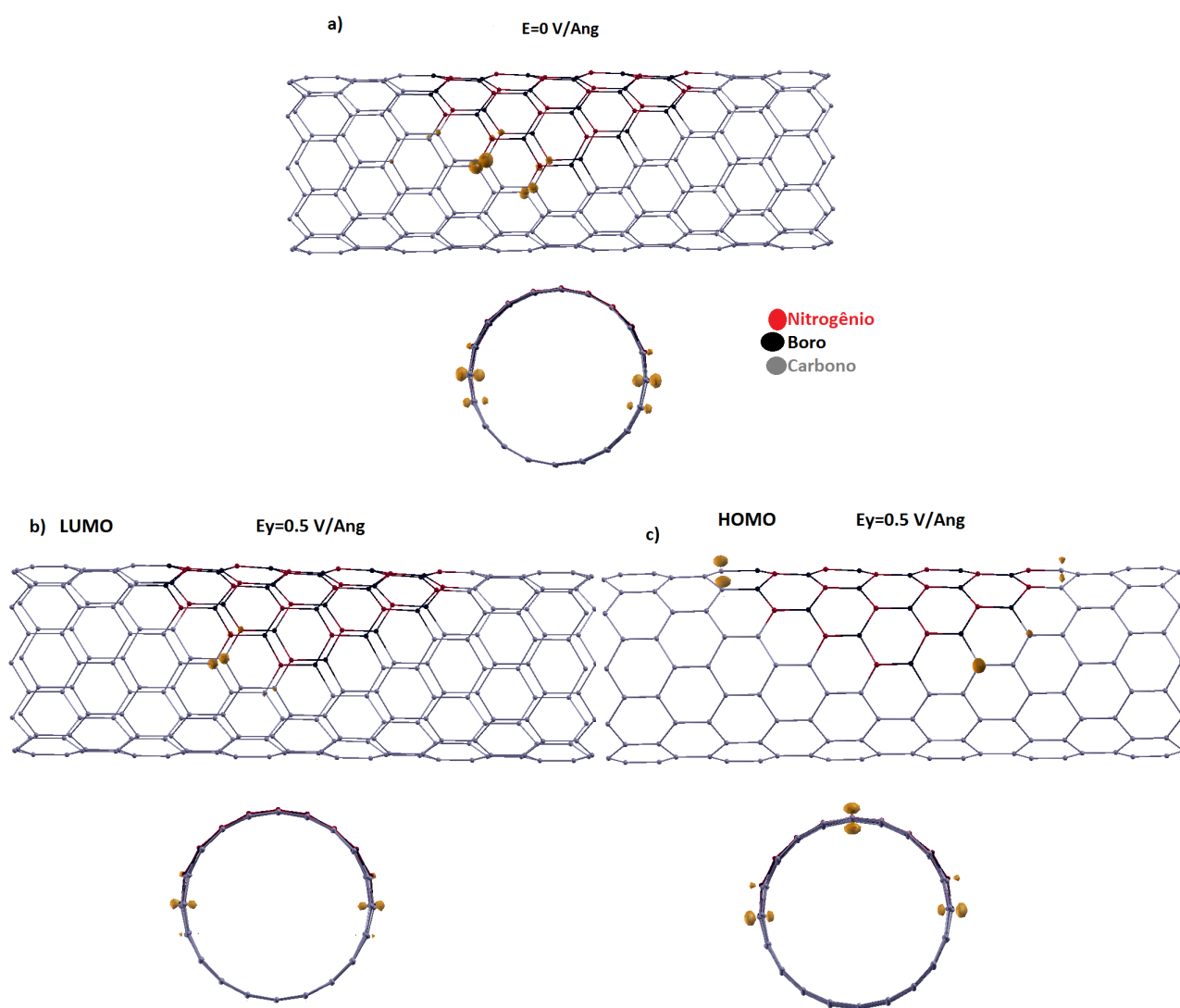


Figura 2.10: LUMO e HOMO do nanotubo (10,0) com o campo elétrico aplicado na direção Y.

Nas figuras 3.11-3.14 são encontrados gráficos com a variação do *gap* em função do campo, além de como valores do *gap* em função da variação de energia. Podemos verificar que no caso do tubo (10,0), fazendo uma extrapolação, encontramos que o *gap* deve ser fechado para um campo de aproximadamente $0.65 \text{ V/\AA}$. Para o caso do tubo (6,6) encontramos um valor de campo de $1.36 \text{ V/\AA}$. Ou seja, no caso dessas estruturas serem usadas para dispositivos eletrônicos a estrutura mais adequada é o nanotubo zigzag ao invés do armchair.

Com intensidades menores a variação da energia é pequena e a redução do *gap* também. Consequentemente, com o aumento da intensidade há uma redução maior no valor do *gap*, ou

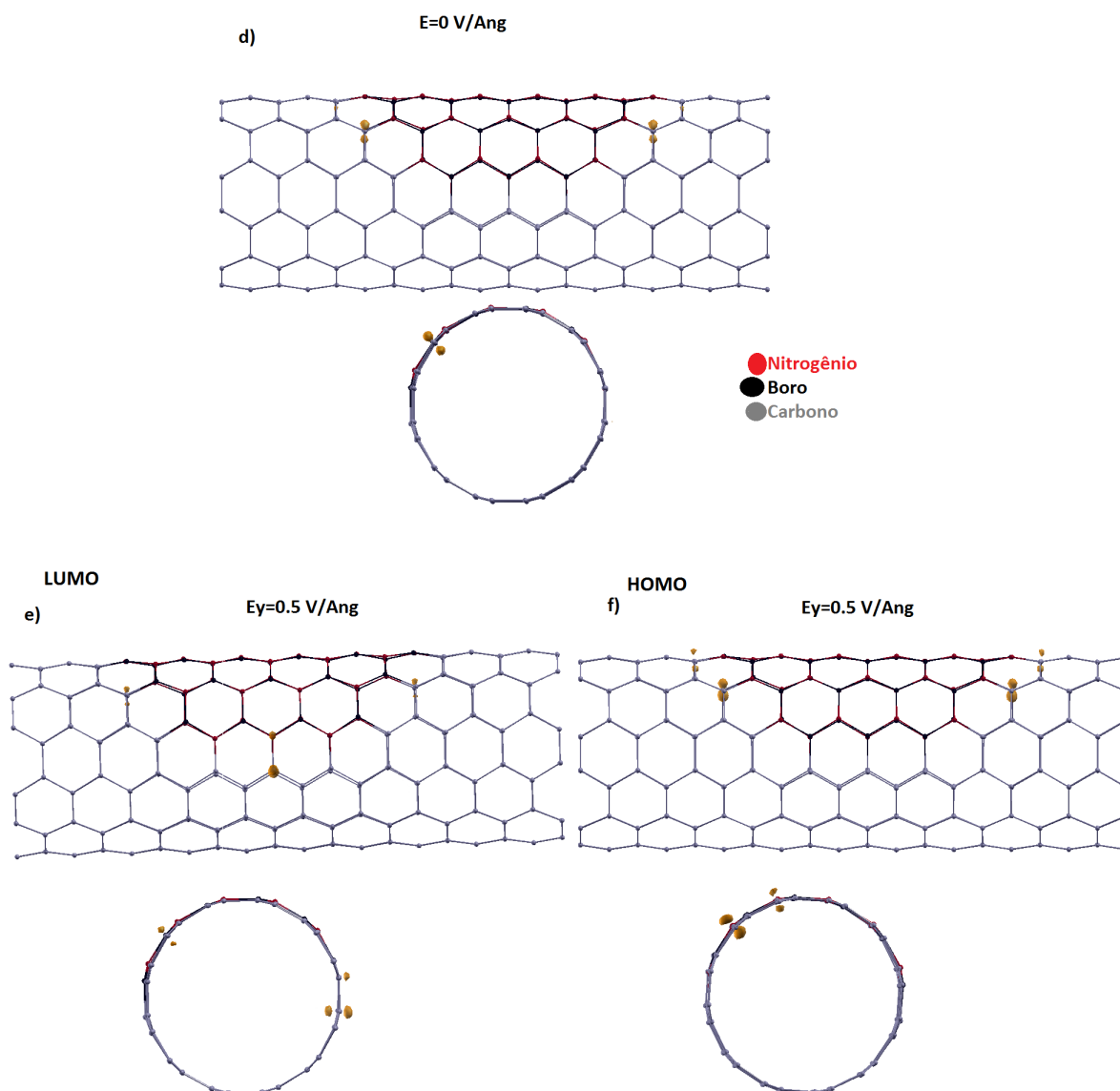


Figura 2.11: LUMO e HOMO do nanotubo (6,6) com o campo elétrico aplicado na direção Y.

seja, tendo uma relação inversa com seu valor. Vale ressaltar que os valores no gráfico para a variação da energia estão em módulo, visto que, na seção sobre a estabilidade dos nanotubos foi mostrada que essa variação tem valor negativo, ou seja, reduz a energia necessária pra formar os tubos quando estes sofrem ação de um campo elétrico externo.

Por último podemos relacionar a energia que o campo elétrico externo possui com o os valores do *gap*.

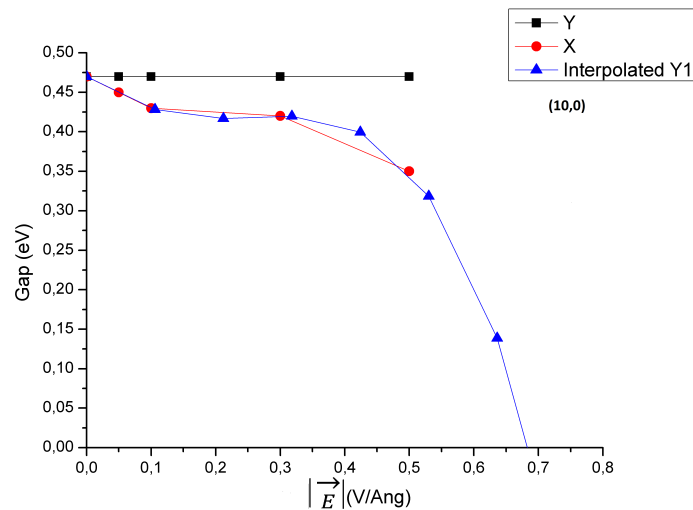


Figura 2.12: Relação entre o *gap* de energia com a intensidade dos campos aplicados nas duas direções. Mostrado também onde haveria fechamento total do *gap* no (10,0).

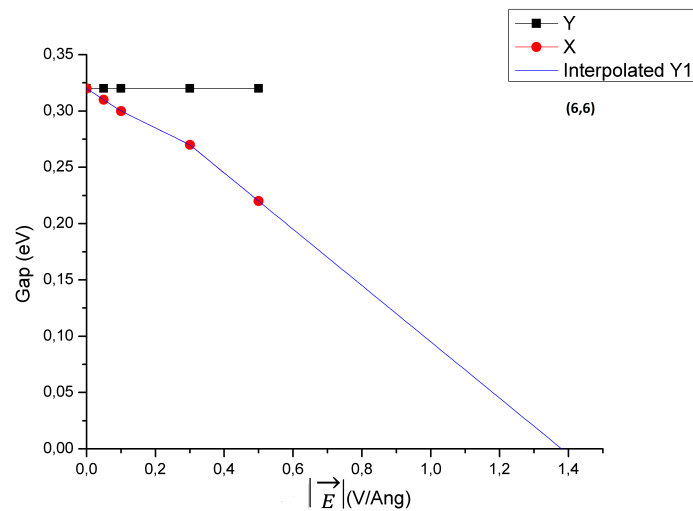


Figura 2.13: Relação entre o *gap* de energia com a intensidade dos campos aplicados nas duas direções. Mostrado também onde haveria fechamento total do *gap* no (6,6).

Vemos que também há uma relação inversa entre o módulo da energia do campo elétrico externo com o *gap* de energia, onde, quando o valor dessa energia aumenta, o valor do *gap* diminui. Como o valor deste campo é negativo, ele contribui para a redução do *gap* carregando estados polarizados em um sentido e essas cargas na região do defeito serem responsáveis pelo redução desse valor do *gap* de energia.

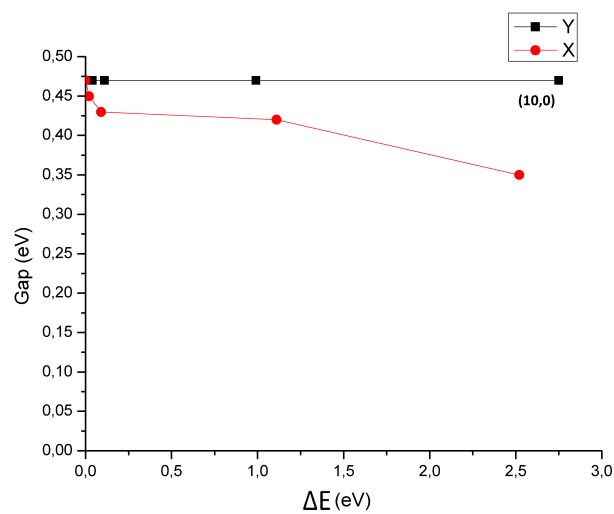


Figura 2.14: Relação entre o *gap* de energia com o módulo da variação da energia total do nanotubo zigzag quando aplicado o campo elétrico.

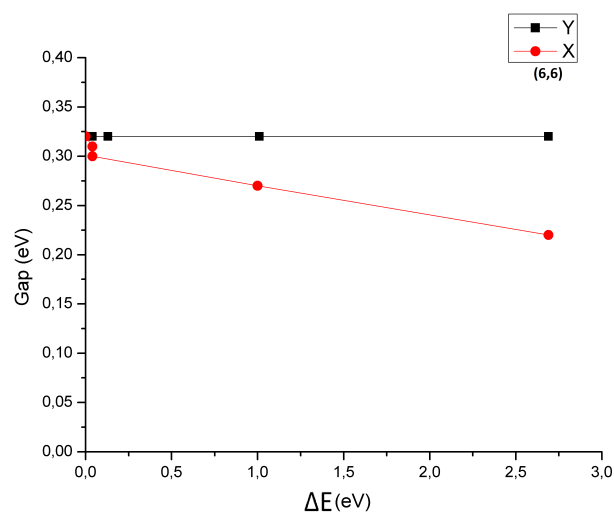


Figura 2.15: Relação entre o *gap* de energia com o módulo da variação da energia total do nanotubo armchair quando aplicado o campo elétrico.

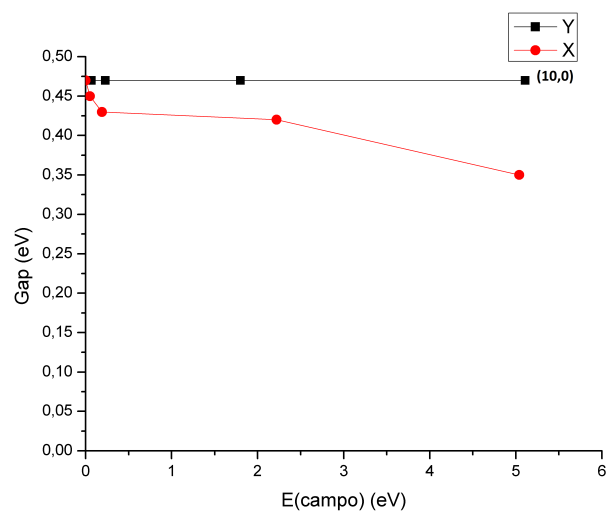


Figura 2.16: Relação entre o módulo da energia do campo elétrico externo e o *gap* de energia do nanotubo zigzag.

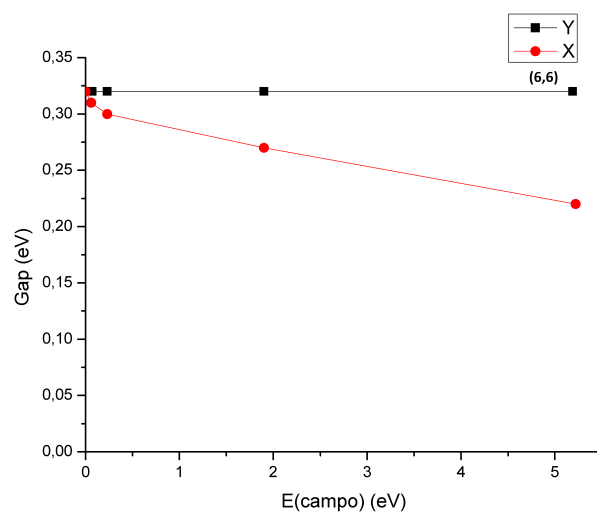


Figura 2.17: Relação entre o módulo da energia do campo elétrico externo e o *gap* de energia do nanotubo armchair.

Conclusões e Perspectivas

No presente trabalho investigamos a aplicação de campo elétrico externo a nanotubos híbridos envolvendo átomos de boro, carbono e nitrogênio. Vimos que esses nanotubos possuem maior estabilidade quando maximizam as ligações C-C e B-N.

A aplicação de campo elétrico externo é um método no qual buscamos controlar algumas propriedades dos nanotubos, dentre elas a polarizabilidade e o *gap* de energia. Foi aplicado campo em duas direções perpendiculares ao eixo do nanotubo com diferentes intensidades e nos sentidos (+) e (-).

Descobrimos que, independente da direção tomada pelo campo, ele pouco influencia a estabilidade do tubo, ou seja, sua energia de formação. Além disso, a polarização é maior para campos na direção Y e em nanotubos zigzag.

A redução do *gap* na direção X está associada ao deslocamento de estados localizados, que são devido as ligações C-B e C-N, visto na densidade eletrônica.

Para o campo aplicado na direção Y, foi mostrado que há um deslocamento dos estados devido à energia do campo no valor exatamente igual ao *gap*, não ocorrendo redução do próprio *gap*, mas um deslocamento de todos os estados. A mudança no sentido do campo faz com que os estados se desloquem no outro sentido. Tal efeito pode ser associado a simetria do nanotubo

Confirmamos que a variação da energia é proporcional ao *gap* e que, para formar nanotubos com a presença do campo elétrico é mais vantagem aplicarmos um campo de maior intensidade.

Foi mostrado que para ambos os casos é possível estimar o valor do campo para o fechamento do *gap* de energia, sendo de 0.65 V/Å para o zigzag e 1.36 V/Å para o armchair.

Conseguimos mostrar que a aplicação de campo elétrico em nanotubos híbridos, com a relação $C_B/C_N = 1$ pode ser usada para o controle do valor de *gap*¹.

Além disso, encontramos que nanotubos zigzag, com aplicação do campo na direção X são mais adequados para serem usados em tais dispositivos.

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

- [1] Feynman, R.P. *Há mais espaços lá embaixo*. Journal of Microelectromechanical Systems, v.1, p.60, 1992.
- [2] Drexler, E. *Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation*. PNAS, v.78, no.9, p.5275-5278, 1981.
- [3] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, R. F., Curl, R. F., Smalley R. E. *C60: Buckminsterfullerene*. Nature, 318:162163, 1985.
- [4] Iijima, S. *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, v.354, p.56-58, 1991.
- [5] Rost, J.M., *Conical Intersections in a Ultracold Gas*. Physical Review Letters, 106(153002) 2011.
- [6] Mirzaei, M., Nouri, A., Giahi, M., Merskinfam, M., *Computational NQR Study of a boron nitride nancone*. Monatsh Chem. 141(305-307) 2010.
- [7] Lee, S.H., Zhang, X.-G., Smith, B., Seo, S. S. A., Xu, J., *Zno-ZnTe nanocone heterojunctions*. Applied Physics Letters. 96(193116) 2010.
- [8] Zhu, J., Chi, Y. *Nanocones as antireflection coating*. SPIE, Newsroom 2009.
- [9] Terrones, H., Terrones, M. *Curved nanostructured materials*. New Journal of Physics, 5:126.1126.37, 2003.
- [10] Liu, W.K., Yu, M., Ruoff, R.R. *Mechanics of carbon nanotubes*. Applied Mechanics Review, 55(6) 2002.
- [11] Soh, A.K., Zheng, G.P., *Interactions between transition metals and defective carbon nanotubes*. Computational Material Science, 43(823-828) 2008.
- [12] Raffaele, R.P., Landi, B.J., Hepp, A.F. *Carbon nanotubes for power applications*. Materials Science and Engineering B, 116(223-243) 2005.
- [13] Chopra, N.G., Cohen, M.L., Zettl, A. *Boron Nitride Nanotubes*. Science, 269 1995.

- [14] Zettl A., Ritchie, R.O. *Structure of boron nitride nanotubes*. Applied Physics Letters, 78(18) 2001.
- [15] Golberg, D., Bando, Y., Yusa, H. *Nanotubes in boron nitride laser heated at high pressure*. Applied Physics Letters, 69(14) 1996.
- [16] Zhi, C.Y., Golberg, D., *Boron nitride nanotubes: functionalization and composites*. Journal of Material Chemistry, 18(3900-3908) 2008.
- [17] Chen, Y., Zou, J., Caer, G. *Boron nitride nanotubes: Pronounced resistance and oxidation*. Applied Physics Letters, 69(14) 1996.
- [18] Oku, T., Naruhiro, K. *Electronic and optical properties of boron nitride nanotubes*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69(1228-1231) 2008.
- [19] Jaszczak, J.A., Robinson, G.W., Gogotsi, Y. *Naturally occurring graphite cones*. Carbon, 41(2085-2092) 2003.
- [20] Pedreira, D., Azevedo, S., Machado, M. *Electronic Properties of boron nitride nanocones under the influence of parallel and perpendicular external electric fields*. Physical Review B, 78(085427) 2008.
- [21] Ma, R., Bando, Y., Sato, T. *CVD synthesis of boron nitride nanotubes without metal catalysts*. Chemical Physics Letters, 337(61-64) 2001.
- [22] A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncy, G. Hug, and H. Pascard *Boron Nitride Nanotubes with Reduced Numbers of Layers Synthesized by Arc Discharge*. Physical Review Letters 76(25) 1996.
- [23] Simon H. Friedman, Dianne L. Decamp, Rint P. Sijbesma, Gordana Srdanov, Fredwudl, and G. L. Kenyon. *Inhibition of the HIV-1 protease by fullerene derivates: model building studies and experimental verification*. Journal Of The American Chemical Society, 115(15):65066509, 1993.
- [24] Krishnnan,A., Dujardin, E., Treacy, M. M. J.,Hugdhal, J. ,Lynum, S. *Graphitic cones and the nucleation of curved carbon surfaces*. Nature, 388:451454, 1997.
- [25] Carroll, D. L., Redlich, P. , Ajayan, P. M., Charlier, J. C., De Vita, A., *Electronic structure and localized states at carbon nanotube tips*. Physical Review Letters, 78(14):28112814, 1997.
- [26] Fazzio, A.; Watari, K., *Introdução à teoria de grupos aplicada em moléculas e sólidos* Editora da UFSM, Santa Maria, (2009).

- [27] Eisberg, R. M. *Fundamentos de Física Moderna*. Editora Guanabara DOIS S.A. Rio de Janeiro, 1979.
- [28] Mahan, B. M., Myers, R. J. *Química. Um Curso Universitário*. Editora Edgard Blucher LTDA. São Paulo, 1995.
- [29] Slater, J.C., *A Simplification of the Hartree-Fock Method*. Physical Review, 81(3) 1951.
- [30] Slater, J.C., *Atomic Shielding Constants*. Physical Review, 36 1930.
- [31] Slater, J.C., *Cohesion in Monovalent Metals*. Physical Review, 35 1930.
- [32] Dreizler, R.M., Gross, E.K.U., *Density Functional Theory. A Quantum Approach to the Many-Body Problem*. Springer-Verlag, 1990.
- [33] Kohn, W., Hohenberg, P. *Inhomogeneous electron gas*. Physical Review, 136(3B):B864B871, 1964.
- [34] Kohn, W. Sham, L. J.. *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical Review, 140(4A):A1133A1138, 1965.
- [35] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M. *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Physical Review Letters, 77(18) 1996.
- [36] Kleinman, L., Bylander, D.M. *Efficacious Form for Model Pseudopotentials*. Physical Review Letters, 48(20) 1982
- [37] Dreizler, R.M., Gross, E.K.U., *Electronic Structure via potential functional approximations*. arxiv:1102.3638v1, 2011
- [38] Zunger, A., Cohen, M.L. *First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and applications to atoms*. Physical Review B, 18(10):54405472, 1978
- [39] Kerker, G. P. *Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 13:L189L194, 1980.
- [40] Troullier, N., Martins, L.J. *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*. Physical Review B, 43(3):19932006, 1991.
- [41] Soler, J.M., Aartacho, E., Gale, J.D., Garcia, A., Junqueira, J., Ordejon, P., Sanchez-Portal, D. *The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation*. Journal of physics: Condensed Matter 14 2745-2779 2002.

- [42] Guedes, J.P. *Propriedades Estruturais e Eletrônicas de defeitos do Tipo vacâncias em nanocones de Carbono e de Nitreto de Boro*. 2010
- [43] Putingam, R. A.;Soleng, H. H., *Volterra Distorsions, Spinning Strings, and Cosmic Defects*. Clas. Quantum Grav. 14, 1129 (1997).
- [44] Mazzoni, M.S.C., Nunes, R.W., Azevedo, S., Chacham, H.*Electronic structure and energetics of $B_xC_yN_z$ layered structures*.Physical Review B73(073108)2006.
- [45] Azevedo, S., Mazzoni, M.S.C., Nunes, R.W., Chacham, H.*Stability of antiphase line defects in nanometer-size boron-nitride cones*. arxiv:cond-mat/0409512v1 2004.
- [46] Charlier, J.B, Rignanese, G.M. *Electronic Structure of Carbon Nanocones*. Physical Review Letters 86(26) 2001.
- [47] A. Rubio, J. L. Corkill M. L. Cohenet. Theory of graphitic boron nitride nanotubes. Physical Review, 49, 5081, 1994.
- [48] Saikia N., Ramesh C. *First principles study on the boronnitrogen domains segregated within (5, 5) and (8, 0) single-wall carbon nanotubes: Formation energy, electronic structure and reactivity*. Computational and Theoretical Chemistry 996 1120 2012.
- [49] Azevedo S., Kaschny J.R. *Effect of BN domains on the stability and electronic structure of carbon nanotubes*. Solid State Communications 168 1114 2013.
- [50] Khoo K. H., Mazzoni M. S. C., Steven G. *Tuning the electronic properties of boron nitride nanotubes with transverse electric fields: A giant dc Stark effect* Physical Review B 69, 201401(R) 2004.
- [51] Hamada N., Sawada S., Oshiyama A. *New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules* Physical Review Letters 68, 10 1992.
- [52] Freitas A., Azevedo S., Machado M. *Electric field on the electronic properties of double-walled carbon-doped boron-nitride nanotubes.*.