

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
CURSO DE DOUTORADO EM FÍSICA

Wesdney dos Santos Melo

Produção de nanofitas de grafeno a partir de nanotubos de carbono achatados.

São Luís-MA

2015

Wesdney dos Santos Melo

Produção de nanofitas de grafeno a partir de nanotubos de carbono achatados.

Tese apresentada ao curso de Doutorado em Física da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Moraes Diniz

Co-orientadora: Prof^{fa}. Dr^a. Silvete Coradi Guerini

São Luis-MA

2015

Wesdney dos Santos Melo

Produção de nanofitas de grafeno a partir de nanotubos de carbono achatados.

Tese apresentada ao curso de Doutorado em Física da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para obtenção do grau de Doutor em Física.

Aprovada em 11 de Dezembro de 2015

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Acrisio Lins de Aguiar (UFPI)

Prof. Dr. Edvan Moreira (UEMA)

Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior (UFMA)

Prof^ª. Dr^ª. Silvete Coradi Guerini (UFMA)

Prof. Dr. Eduardo Moraes Diniz (UFMA)

À minha família.

Agradecimentos

Em primeiro lugar a Deus, por ter me protegido de todos os males, me abençoado com uma saúde forte e ser minha fortaleza desde o início deste doutorado até sua conclusão.

À minha amada esposa Katiane Melo pelo apoio e cuidado demonstrado durante esse curso.

À minha mãe Lúcia Regina Melo, que sempre cuidou de mim com muito amor e dedicação, me incentivou a estudar para alcançar um futuro melhor.

A meu pai Francisco Melo que muito me ajudou em todos os momentos da minha vida. Meu pai, meu amigo, meu herói que me ensinou a ser um homem honesto e honrado.

A meus irmãos Jobney Melo e Disney Melo pelo apoio e pela motivação ao longo de todo este doutorado.

Quero agradecer a todos os meus familiares e amigos que de modo direto ou indireto contribuíram para a realização desta tese, em especial minha tia Felícia e minha prima Natália.

Agradeço, em especial, à professora Dra. Silvete Coradi Guerini e ao Professor Dr. Eduardo Moraes Diniz. Sou grato à professora Silvete Coradi Guerini por seu trabalho de orientação, apoio, amizade, atenção e paciência que ficarão marcadas na minha vida. Agradeço por ter sido aquela que me ensinou os primeiros passos na área de pesquisa sendo minha orientadora de iniciação científica e mestrado e minha co-orientadora no doutorado. Ao professor Eduardo Moraes Diniz sou grato por aceitar me orientar nesse doutorado, sempre com muita atenção e disponibilidade. Agradeço a ele pelo companheirismo, amizade, apoio e por ser um exemplo para mim.

Aos professores Dr. David Lima Azevedo, Dr. Carlos Alberto, pelo apoio, pelos momentos de descontração, pela disposição em sempre ajudar, pelos conselhos e pelas orientações que me ajudaram e ajudarão muito.

Ao coordenador da pós-graduação de Física Prof. Rodolfo Álvan Casana Sifuentes e ao vice-coordenador Prof. Dr. Manoel Messias Ferreira Junior pela atenção e pela disponibilidade em ajudar.

A todos os professores do departamento de Física e da pós-graduação, em especial aqueles que lecionaram disciplinas das quais eu estava como aluno.

Aos meus amigos que adquiri durante a graduação, mestrado e doutorado, em especial: Kleber Anderson, Mauro Bogéia, Eduardo Carvalho, Fabiano de Carvalho Simas, Diego Augusto Batista Barbosa, Jerdson Américo Silva Serejo, Alison Bruno, Roemir Peres, Edilson, Rosinete, Fátima, Fredson. E a todos os meus companheiros do LSIM (Laboratório de Simulação).

Ao CENAPAD-SP pelo suporte computacional fornecido.

À FAPEMA pelo suporte financeiro.

À CAPES pelo apoio financeiro durante a minha formação.

“Para uma tecnologia de sucesso, a realidade deve ter prioridade sobre as relações públicas, pois a Natureza não pode ser enganada.” (Richard Feynman)

Resumo

Neste trabalho estudamos as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de fios lineares de ferro e encapsulados por nanotubos de carbono (8,0), (9,0), (6,6) e (7,7) normais e achatados. Após o achatamento estes sistemas foram submetidos à hidrogenação e oxigenação. Para investigar essas propriedades utilizamos cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade, implementados no código computacional SIESTA. Nossos resultados mostram que o tubo achatado com o nanofio encapsulado é estável e esta estabilidade deve-se às interações entre os átomos metálicos e os átomos de carbono. Percebeu-se que devido ao achatamento os átomos do fio ficam desalinhados e a dimerização do nanofio não provoca alterações consideráveis nas distâncias entre um átomo e seus vizinhos. Observou-se que quando os sistemas (n,n) foram submetidos à hidrogenação e à oxigenação houve a formação espontânea de duas nanofitas com bordas zigzag. Os sistemas formados por CNTs (n,0) não produziram espontaneamente nanofitas quando submetidos à hidrogenação e à oxigenação. Além disso, verificou-se que energeticamente nanofitas intercaladas com fio metálico são mais estáveis que nanofios encapsulados por nanotubos (n,0) achatados.

Palavras-chave: nanotubos de carbono, fios lineares de ferro, DFT, Fe.

Abstract

In this thesis we studied the structural, electronic and magnetic properties of Fe-filled regular and flat (8,0), (9,0), (6,6) and (7,7) carbon nanotubes. After the flattening of these systems were subjected to hydrogenation and oxygenation. To investigate these properties we use first principles calculations based on Density Functional Theory, implemented in SIESTA computer code. Our results show that the system Fe-filled flat nanotube is stable, and this stability is caused by the interaction between the metal atoms and carbon atoms. We observed that the flattening caused a misalignment of wire atoms and dimerization of the nanowire does not cause considerable changes in the distances between an atom and its neighbors. It was observed that when the systems (n, n) were underwent hydrogenation and oxygenation occurred the spontaneous formation of two nanoribbons with zigzag edges. When systems formed by (n, 0) CNT are subjected to hydrogenation and oxygenation, there is no spontaneous production of nanoribbons. Furthermore, it was found that systems formed by a metallic wire between nanoribbons are energetically more stable than systems formed by Fe-filled flat (n,0) carbon nanotubes.

Keyword: carbon nanotubes , Fe nanowires, DFT, Fe.

Sumário

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	ix
1 Introdução	1
2 Metodologia	5
2.1 Fundamentação Teórica	5
2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer	7
2.3 Densidade eletrônica	9
2.4 Teoria do Funcional da Densidade	11
2.4.1 Aproximações para o termo de troca-correlação	16
2.5 Pseudopotencial	17
2.6 Funções de Base Atômica	20
2.7 O SIESTA	22
3 Nanofios metálicos encapsulados por nanotubos de carbono achatados	24
3.1 Introdução	24
3.2 Procedimento de cálculo	25
3.3 Nanofio encapsulado por nanotubos zigzag	28
3.3.1 Sistemas hidrogenados	31
3.3.2 Sistemas oxigenados	34
3.4 Nanofio encapsulado por nanotubos armchair	36

SUMÁRIO	viii
3.4.1 Sistemas hidrogenados	38
3.4.2 Sistemas oxigenados	41
4 Conclusões	45
5 Perspectivas	47
Referências Bibliográficas	48
I Anexo	54

Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática de uma folha de grafeno. Enrolando-se a folha na direção de \vec{C}_h forma-se um CNT.	3
1.2	Exemplos de nanotubos.	3
2.1	Ciclo de autoconsistência [19].	15
2.2	Figura ilustrativa de um átomo hipotético.	18
3.1	Imagens de microscopia eletrônica de (a) DWCNTs e de (b) cadeias de átomos de molibdênio e (c) átomos de platina encapsuladas por CNTs. [34, 35] . . .	25
3.2	Estrutura de um nanofio linear (a) normal e (b) dimerizado.	26
3.3	Figura ilustrativa da seção reta transversal do CNT (a) perfeito e do CNT (b) achatado.	27
3.4	Estruturas relaxadas para o fio linear de Fe encapsulado por um nanotubo (8,0), (a) perfeito, (b) e (c) achatado, e por um CNT (9,0), (d) perfeito, (e) e (f) achatado.	30
3.5	Estruturas relaxadas para o CNT (8,0) achatado com hidrogênios (a) e sua respectiva nanofita (b). Estruturas relaxadas para o CNT (9,0) achatado com hidrogênios (c) e sua respectiva nanofita (d).	31
3.6	DOS dos sistemas (8,0) com hidrogênios (a) e oxigênios (b) e dos sistemas (9,0) com hidrogênios (c) e oxigênios (d) e suas respectivas nanofitas. Os valores positivos da DOS referem-se aos elétrons com spin <i>up</i> , enquanto que os valores negativos da DOS referem-se aos elétrons com spin <i>down</i> . A energia de Fermi é definida como o zero.	33

3.7	Estruturas relaxadas para os CNTs (8,0) (a) e (9,0) (c) achatados com oxigênios nas bordas e suas respectivas nanofitas de carbono com oxigênios na extremidade (b), (d).	35
3.8	Estruturas relaxadas para o fio linear de Fe encapsulado por um nanotubo (6,6), (a) perfeito, (b) e (c) achatado, e por um CNT (7,7), (d) perfeito, (e) e (f) achatado.	37
3.9	Carga transferida em função do diâmetro do CNT.	38
3.10	Estruturas relaxadas para o fio de Fe intercalado por nanofitas (a) e (c) obtidas a partir do CNT (6,6) hidrogenado, e por nanofitas (b) e (d) obtidas a partir do CNT (7,7) hidrogenado.	39
3.11	Estruturas de bandas (a) de duas nanofitas de grafeno hidrogenadas sem o fio de ferro, (b) sistemas obtidos espontaneamente por meio da hidrogenação do nanofio de Fe encapsulado por um CNT (6,6) e (c) por CNT (7,7). Em todas as figuras, o nível de Fermi está em 0 eV.	40
3.12	Estruturas de bandas de duas nanofitas de grafeno hidrogenadas intercaladas com fio de Fe, (a) obtidas do CNT (5,5), (b) obtidas do CNT (8,8) e (c) obtida do CNT (9,9). Em todas as figuras, o nível de Fermi está em 0 eV.	41
3.13	A DOS (linha sólida preta) e a PDOS para os átomos de C (linha sólida azul), de Fe (linha sólida laranja), de H (linha sólida verde) e de O (linha sólida vermelha) plotadas para os sistemas (6,6) com H (a) e com O (b), (7,7) com H (c) e com O (d) nas bordas. A linha vertical pontilhada indica o nível de Fermi.	42
3.14	Estruturas relaxadas para o fio de Fe intercalado por nanofitas (a) e (c) obtidas a partir do CNT (6,6) oxigenado e (b) e (d) a partir do CNT (7,7) oxigenado.	43

- 3.15 Estruturas de bandas de (a) duas nanofitas de grafeno oxigenadas, (b) sistema obtido espontaneamente por meio da oxigenação do CNT (6,6) achatado preenchido por um nanofio de ferro e (c) sistema obtido espontaneamente por meio da oxigenação do CNT (7,7) achatado preenchido por um nanofio de ferro. Em todas as figuras, o nível de Fermi está em 0 eV. 44

Lista de Tabelas

3.1	Valores da carga transferida por célula unitária e do momento magnético do fio linear de Fe encapsulado por nanotubos (8,0) e (9,0).	30
3.2	Carga transferida (Δq) e momento magnético (μ) dos sistemas.	32
3.3	Valores da carga transferida por célula unitária e do momento magnético do fio linear de Fe encapsulado por nanotubos (6,6) e (7,7).	37
3.4	Carga transferida (Δq) e momento magnético (μ) dos sistemas.	40

1 Introdução

Presenciamos uma revolução na ciência e na tecnologia devido a fundamentais avanços experimentais e teóricos que conduziram a ciência à escala nanométrica, provocando assim, o surgimento da nanociência. A partir de então, foi possível construir materiais e produtos com precisão atômica, usando os conhecimentos obtidos com a nanociência.

Observou-se que os materiais em escala nanométrica apresentam mudanças em suas propriedades. Um bom exemplo é o grafite. Ele é um material frágil e em nanoescala poderá se tornar mais resistente e seis vezes mais leve que o aço. Outro exemplo é o óxido de zinco que normalmente é branco e opaco, porém em nanoescala ele se torna transparente [1]. Com estes exemplos verifica-se a importância de estudar os materiais nessa escala.

Durante vários anos o grafite e o diamante eram as formas alotrópicas mais conhecidas do carbono [2]. No grafite os átomos de carbono estão organizados em camadas planas de anéis hexagonais e interligados de modo que cada átomo de carbono tem ligações com três outros da mesma camada. No diamante, os átomos de carbono formam ligações simples com quatro átomos de carbono dispostos tetraedricamente. Esta estrutura torna o diamante extremamente duro, mais denso e quimicamente menos reativo do que o grafite. Somente em 1985 descobriu-se os fulerenos, que são compostos que contêm carbonos não na forma do grafite, mas de uma forma distorcida, de maneira que vários carbonos se inclinam sobre si mesmos, formando uma superfície fechada. A estrutura mais conhecida dentre todos os fulerenos é a do C_{60} [3].

Uma outra descoberta importante ocorreu em 1991 quando Sumio Iijima, através de um microscópio eletrônico de transmissão, obteve imagens do que posteriormente receberia o nome de nanotubos de carbono (CNTs) [4]. Iijima em seu experimento observou a formação de CNTs de múltiplas camadas concêntricas (MWCNTs). Somente em 1993 que realizou-se

a síntese dos CNTs de única camada (SWCNTs) [5, 6]. A partir dessa descoberta vários estudos foram realizados com esse material, o que acabou gerando especulações teóricas para possíveis aplicações tecnológicas, devido seu comportamento eletrônico singular. Os CNTs possuem maior resistência mecânica e são difíceis de serem quebrados. Suas propriedades eletrônicas estão diretamente relacionadas com a sua geometria, ou seja, com seu diâmetro e com sua helicidade [7]. Em geral os nanotubos apresentam propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas muito interessantes e suas propriedades químicas e físicas podem ser sensíveis ao ambiente em que se encontram. Tal versatilidade fez com que essas estruturas moleculares passassem a ser intensamente pesquisadas.

A estrutura atômica dos CNT's é diretamente dependente do vetor quiral \vec{C}_h , que é dado por $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m)$, onde n e m , índices quirais, são inteiros e $0 \leq m \leq n$ (Figura 1.1). Os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 podem ser escritos em termos de \mathbf{a} e das coordenadas x e y da seguinte forma:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) a \quad e \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) a. \quad (1.1)$$

O diâmetro do tubo d_t e o ângulo quiral θ (ângulo formado pelos vetores \vec{C}_h e \vec{a}_1) são obtidos através das seguintes expressões:

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a_{C-C} \sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}}{\pi} \quad (1.2)$$

e

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{n + \frac{m}{2}}{\sqrt{n^2 + nm + m^2}}, \quad (1.3)$$

onde a_{C-C} é o comprimento de ligação entre os átomos de carbono.

Quando o índice m for nulo o CNT é dito *zigzag*; quando os índices n e m são iguais, ele é chamado de *armchair*; quando os índices são diferentes e não-nulos, ele é dito *quiral*. O motivo desta nomenclatura está na forma da borda do tubo, que pode ser melhor compreendida através dos três exemplos de CNTs que estão na Figura 1.2. Além disso, dependendo da geometria os CNTs podem ser metálicos ou semicondutores. Em geral a

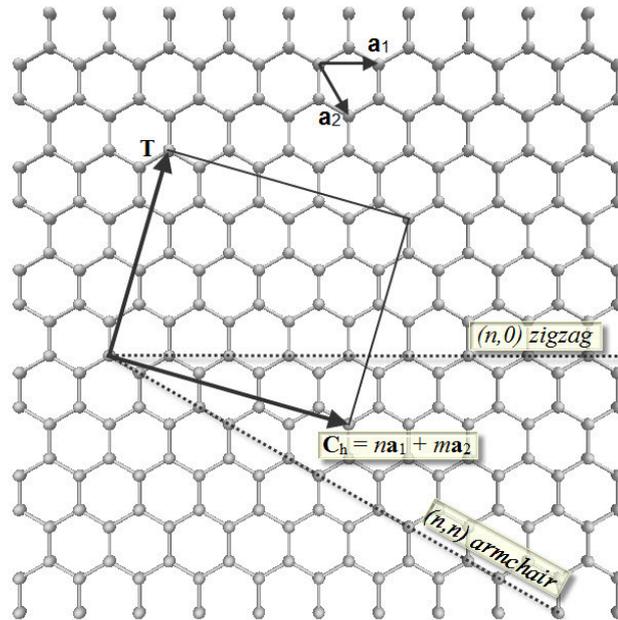


Figura 1.1: Representação esquemática de uma folha de grafeno. Enrolando-se a folha na direção de \vec{C}_h forma-se um CNT.

diferença entre os índices quirais de um CNT for zero ou um múltiplo de três, o tubo terá caráter metálico, caso contrário, será um semicondutor [8].

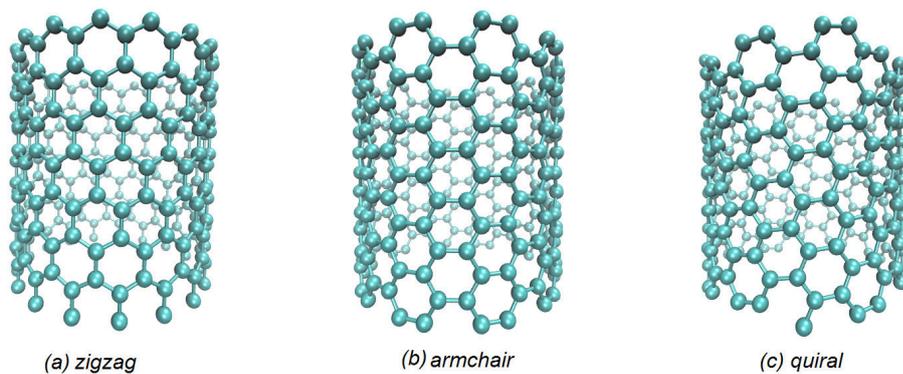


Figura 1.2: Exemplos de nanotubos.

A mais recente descoberta de um outro material constituído essencialmente de carbono ocorreu em 2004, quando o grupo de pesquisa da Universidade de Manchester, liderado pelos professores Andre Geim e Kostya Novoselov conseguiram obter o grafeno por meio da esfoliação do grafite [9]. Para a aplicação do grafeno em circuitos eletrônicos é necessário

cortá-lo, produzindo assim, fitas de carbono que possuem larguras da ordem de nanômetros [10]. As nanofitas podem apresentar bordas com os formatos *armchair* e *zigzag*. As nanofitas, dependendo do tipo da borda e da sua largura, apresentam mudanças em suas propriedades. Em relação às bordas opostas da nanofita *zigzag*, estas podem estar alinhadas ferromagnética ou antiferromagneticamente [11, 12].

Outra linha de pesquisa muito interessante está relacionada com nanoestruturas constituídas de metais de transição na forma de fios lineares. O foco experimental nessa linha está na síntese estável e caracterização desses fios, ao passo que no campo de ação teórico o objetivo é estudar suas novas propriedades, pois estes fios são o mais próximo que se pode alcançar de um sistema rigorosamente unidimensional. Estes, em sua maior parte, são instáveis na forma livre, no entanto, é possível evitar essa instabilidade mantendo-os dentro de ambientes tubulares [13, 14, 15], com o objetivo de evitar que os átomos saiam da formação em linha e fiquem protegidos contra a oxidação. Nesse contexto, os CNTs são excelentes alternativas para possibilitar um ambiente favorável para a formação e crescimento desses fios. Poucas informações existem na literatura sobre esse tipo de sistema.

Em virtude disso, neste trabalho nos propusemos a estudar nanofios de ferro encapsulados por nanotubos de carbono puros e achatados. A aplicação do achatamento pode revelar a existência de um sistema achatado estável. Uma vez obtido esse sistema estável buscaremos responder a seguinte pergunta: é possível obter nanofitas de carbono a partir desses sistemas achatados? Para realizar esse estudo, utilizamos cálculos de primeiros princípios ou *ab initio*, pois não necessita de prévio conhecimento (experimental) do sistema, ou seja, não é necessário fazer ajustes. Este foi realizado através do código computacional SIESTA (do inglês *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [16], que é um programa de acesso livre e muito utilizado por vários grupos de pesquisa no mundo. Trataremos melhor sobre estes assuntos no capítulo 2, onde os métodos teóricos aplicados neste estudo são explanados. No capítulo 3 apresentamos os resultados obtidos, no capítulo 4 as conclusões e no capítulo 6 as perspectivas.

2 Metodologia

O estudo das propriedades dos materiais em escala atômica ganhou um avanço significativo com o passar dos anos principalmente devido ao surgimento de métodos eficientes, para a realização de cálculos com maior número de átomos e o desenvolvimento de supercomputadores. Na física teórica o uso de computadores como ferramenta para a realização de simulações não é algo novo, no entanto, os problemas que podem ser atacados e os limites que podem ser atingidos são cada vez maiores.

Recriar a realidade através da simulação computacional possui sua importância ao permitir o descobrimento e o entendimento de novos comportamentos dos materiais em escalas cada vez menores, sem que para isso necessitem gastar com atividades e equipamentos que podem ser dispendiosos. Porém, para isso, precisamos de uma teoria forte, consistente e versátil que produza resultados que estejam em concordância com a realidade.

2.1 Fundamentação Teórica

Por meio da solução da equação de Schrödinger é possível obter as informações físicas e químicas de um sistema. Então, para que se possa conhecer as propriedades de um sistema composto de n elétrons e N núcleos é necessário resolver a equação de Schrödinger independente do tempo [17],

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.1)$$

Esta equação descreve o comportamento microscópico da matéria no caso não relativístico, sendo ψ uma função das coordenadas eletrônicas \mathbf{r} e das coordenadas nucleares \mathbf{R} e \hat{H} é o operador Hamiltoniano, onde estão contidas as informações sobre a energia do

sistema. Os termos do Hamiltoniano, em unidades atômicas ($a_0 = e = \hbar = m = 4\pi\epsilon_0 = 1$), são dados por:

$$\hat{T}_N = \sum_j \frac{\hat{P}_j^2}{2M_j}, \quad (2.2)$$

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq J} \frac{Z_j Z_J}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_J|}, \quad (2.3)$$

$$\hat{T}_e = \sum_i \frac{\hat{P}_i^2}{2}, \quad (2.4)$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq I} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_I|}, \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{ji} \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad (2.6)$$

sendo M_j a massa do núcleo j , \hat{T}_N e \hat{T}_e o operador energia cinética dos núcleos e o operador energia cinética dos elétrons, respectivamente. \hat{V}_{NN} , \hat{V}_{ee} e \hat{V}_{Ne} energia potencial de repulsão núcleo-núcleo, repulsão elétron-elétron e atração núcleo-elétron, respectivamente. \hat{P}_j é o operador diferencial momento dos núcleos e \hat{P}_i é o operador diferencial momento dos elétrons, Z_j e Z_J são as cargas dos núcleos j e J . \mathbf{R}_j e \mathbf{R}_J são as posições dos núcleos j e J , \mathbf{r}_i e \mathbf{r}_I são as posições eletrônicas i e I . O sistema de unidades atômicas é usado somente para simplificar o hamiltoniano, que agora pode ser escrito como sendo:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}. \quad (2.7)$$

Aparentemente a equação (2.1) é simples, no entanto, ela possui solução exata somente para sistemas hidrogenoides, e quando se trata de sistemas mais complexos é necessário munir-se de aproximações para reduzir a quantidade de variáveis a serem calculadas. Caminhando nessa linha utiliza-se a aproximação de Born-Oppenheimer, que será o tema da próxima subseção.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Em 1927 Max Born e Robert Oppenheimer publicaram um trabalho [18], cuja idéia básica é o fato da razão entre as massas do elétron e do núcleo ser tão pequena que os núcleos são considerados fixos por não acompanharem a rápida mudança dos elétrons, ou seja, o movimento dos elétrons acontece em um campo de núcleos fixos. Essa teoria é denominada aproximação de Born-Oppenheimer e permite desacoplar o movimento dos núcleos e elétrons, como veremos adiante [19]. Nela o termo energia cinética nuclear em 2.7 é desprezado, pois quando $M_J \rightarrow \infty$ então $T_N \rightarrow 0$. Desta forma, o hamiltoniano para núcleos fixos é dado por:

$$\hat{H}_{Nfi} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + V_{NN}, \quad (2.8)$$

observe que \hat{V}_{NN} tornou-se uma constante, então podemos escrever o hamiltoniano total como:

$$\hat{H}_{Nfi} = \hat{H}_{ele} + V_{NN}, \quad (2.9)$$

onde \hat{H}_{ele} é o hamiltoniano eletrônico, dado por:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (2.10)$$

Observamos que \hat{H}_{ele} comuta com as coordenadas nucleares,

$$\left[\hat{H}_{ele}, \mathbf{R} \right] = 0, \quad (2.11)$$

o que significa que existem autofunções simultâneas para \hat{H}_{ele} e \vec{R} , desta forma os autovalores do hamiltoniano eletrônico podem ser determinados para específicas posições nucleares, ou seja,

$$\hat{H}_{ele} \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.12)$$

onde $\chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ é a autofunção eletrônica e $\varepsilon_m(\mathbf{R})$ é a autoenergia correspondente e ambas dependem parametricamente das posições nucleares. Sendo assim, o autovalor de \hat{H}_{Nfi} , $E_m(\mathbf{R})$ é a soma da energia eletrônica com a constante de repulsão nuclear,

$$E_m(\mathbf{R}) = \varepsilon_m(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq J} \frac{Z_j Z_J}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_J|}. \quad (2.13)$$

Sabendo-se que os $\chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ formam um conjunto completo das autofunções de \hat{H}_{ele} , podemos escrever a função de estado completa $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, como

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_m \phi_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.14)$$

onde $\phi_m(\mathbf{R})$ são os coeficientes da expansão.

Substituindo 2.14 em 2.1 e usando 2.10, temos:

$$\left(-\sum_J \frac{1}{2M_J} \nabla_J^2 + \hat{H}_{ele} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq J} \frac{Z_j Z_J}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_J|} \right) \sum_m \phi_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E \sum_m \phi_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (2.15)$$

Lembrando das equações 2.12 e 2.13, escrevemos 2.15 da forma:

$$\sum_m \left(-\sum_J \frac{1}{2M_J} \nabla_J^2 + (E_m(\mathbf{R}) - E) \right) \phi_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = 0. \quad (2.16)$$

Sabendo que

$$\begin{aligned} \nabla_J^2 \phi_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) &= (\nabla_J^2 \phi_m(\mathbf{R})) \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + 2(\nabla_J \phi_m(\mathbf{R})) (\nabla_J \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})) + \\ &\phi_m(\mathbf{R}) (\nabla_J^2 \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})), \end{aligned} \quad (2.17)$$

substituindo na equação 2.16 e, logo após, multiplicando por $\chi_n^*(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ e integrando sobre as coordenadas eletrônicas, encontramos:

$$\begin{aligned} -\sum_J \frac{1}{2M_J} \nabla_J^2 \phi_n(\mathbf{R}) + (E_n(\mathbf{R}) - E) \phi_n(\mathbf{R}) = \\ \sum_m \left[\sum_j \frac{1}{M_J} \int \left(\chi_n^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_J \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \nabla_J + \frac{1}{2} \int \chi_n^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_J^2 \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right) d^3r \right] \phi_m(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (2.18)$$

Definindo

$$C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla) = \sum_j \frac{1}{M_J} \int \left(\chi_n^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_J \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \nabla_J + \frac{1}{2} \int \chi_n^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_J^2 \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right) d^3r \quad (2.19)$$

a equação 2.18 torna-se

$$-\sum_J \frac{1}{2M_J} \nabla_J^2 \phi_n(\mathbf{R}) + E_n(\mathbf{R}) \phi_n(\mathbf{R}) = E \phi_n(\mathbf{R}) + \sum_m C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla) \phi_m(\mathbf{R}). \quad (2.20)$$

Caso todos os coeficientes C_{nm} sejam nulos, obteremos uma equação de Schrödinger para o movimento dos núcleos, isto é,

$$\hat{H}_{nuc} \phi_n(\mathbf{R}) = E \phi_n(\mathbf{R}) \quad (2.21)$$

sendo

$$\hat{H}_{nuc} = - \sum_J \frac{1}{2M_J} \nabla_J^2 + E_n(\mathbf{R}), \quad (2.22)$$

onde o movimento dos núcleos ocorre em um potencial efetivo $E_n(\mathbf{R})$, que é obtido a partir da solução do hamiltoniano eletrônico 2.12. Tal hamiltoniano, para uma distribuição de núcleos fixos que, nessa situação, age como um potencial externo para os elétrons, pode ser escrito como:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}, \quad (2.23)$$

onde \hat{V}_{ext} é um operador que representa qualquer potencial escalar.

A aproximação de Born-Oppenheimer admite que os coeficientes C_{nm} são desprezíveis. Como os C_{nm} acoplam diferentes estados eletrônicos, então esta aproximação somente é aplicada quando os estados eletrônicos estão fracamente acoplados. Um exemplo de um forte acoplamento é o cruzamento entre curvas de potencial. Com ela foi possível separar a equação de Schrödinger em uma equação eletrônica e uma para o movimento nuclear o que, sem dúvida, foi um grande avanço, no entanto, encontrar a função de onda eletrônica não é nada trivial. Uma alternativa desenvolvida para resolver essa dificuldade está em substituir o problema envolvendo a função de onda por um que envolva a densidade eletrônica. Este método é conhecido como Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Antes de nos aprofundarmos na DFT, iremos, na próxima subseção, tratar sobre a densidade eletrônica.

2.3 Densidade eletrônica

Inicialmente definiremos o operador densidade eletrônica $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ de um sistema de N elétrons como sendo [20]

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (2.24)$$

Para encontrar a densidade eletrônica é necessário calcular o valor esperado desse operador, cuja expressão em termos da função de onda eletrônica ψ é dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \quad (2.25)$$

Utilizando as propriedades de anti-simetria da função de onda, temos:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d^3r_2 \dots d^3r_N \quad (2.26)$$

Para funções de onda normalizadas, a integral da densidade sobre todo o espaço fornecerá o número de partículas, isto é,

$$\int \rho(\mathbf{r}) d^3r = N. \quad (2.27)$$

Agora, consideremos um operador dependente das coordenadas eletrônicas de um único elétron escrito como:

$$\hat{O} = \sum_i \hat{O}(\mathbf{r}_i). \quad (2.28)$$

Calcularemos o valor esperado desse operador, que é dado por:

$$\langle \hat{O} \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \sum_i \hat{O}(\mathbf{r}_i) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \quad (2.29)$$

Considerando a anti-simetria da função de onda e manipulando 2.29, temos que

$$\langle \hat{O} \rangle = \int O(\mathbf{r}_1) \left[N \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d^3r_2 \dots d^3r_N \right] d^3r_1 \quad (2.30)$$

A expressão dentro do colchetes é a densidade eletrônica 2.26 em \mathbf{r}_1 . Realizando uma mudança de variável na integral em \mathbf{r}_1 , encontramos

$$\langle \hat{O} \rangle = \int O(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3r, \quad (2.31)$$

que nos mostra que o valor esperado de um operador pode ser escrito como funcional da densidade eletrônica, desde que este seja de uma variável e que atue nas coordenadas eletrônicas. Essa propriedade é utilizada na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para determinar o potencial externo.

2.4 Teoria do Funcional da Densidade

A teoria do funcional da densidade pode ser tratada como uma formulação da mecânica quântica, não baseada na função de onda, mas na densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. A teoria criada em 1964 por P. Hohenberg e Walter Kohn [21], rendeu-lhes o Nobel de química em 1998, e atualmente é o método mais usado para o cálculo de estrutura eletrônica. Com a auxílio de computadores ela possibilita a compreensão e a previsão das propriedades dos átomos, moléculas e sólidos.

Os fundamentos da DFT estruturam-se em dois teoremas básicos. O primeiro diz que o potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. O segundo garante que a energia do estado fundamental obedece a um princípio variacional, sendo mínima para a densidade eletrônica exata do sistema no estado fundamental.

Para demonstrar o primeiro teorema consideremos que os potenciais externos $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r})$ e $\hat{V}'_{ext}(\mathbf{r})$ forneçam a mesma densidade do estado fundamental. Estes potenciais conduzem às funções de estado fundamental ψ e ψ' e aos hamiltonianos \hat{H} e \hat{H}' . Segundo o princípio variacional de Rayleigh-Ritz podemos escrever:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle, \quad (2.32)$$

ou seja,

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \psi' \rangle. \quad (2.33)$$

Sabendo que

$$\langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \psi' \rangle. \quad (2.34)$$

Substituindo 2.34 na equação 2.33 temos

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \psi' \rangle. \quad (2.35)$$

Podemos escrever a equação 2.35 como

$$E_0 < E'_0 + \int [v_{ext}(\mathbf{r}) - v'_{ext}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3r. \quad (2.36)$$

Aplicando o mesmo raciocínio para $\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle$, encontramos:

$$E'_0 < E_0 + \int [v'_{ext}(\mathbf{r}) - v_{ext}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3r. \quad (2.37)$$

Somando as resultados 2.36 e 2.37, obtemos

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \quad (2.38)$$

Chegamos a uma contradição que nos revela que potenciais diferentes não podem gerar a mesma densidade do estado fundamental, ou seja, a densidade fornece exclusivamente o potencial externo. Este primeiro teorema nos diz que a densidade $\rho(\mathbf{r})$ do estado fundamental deve conter todas as informações contidas na função de onda do estado em questão. Assim, do ponto de vista prático, para um determinado operador \hat{O} que determina um observável físico é dado por: $O = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho(\mathbf{r})]$, isto é, determinado como um funcional único da densidade.

Para demonstrar o segundo teorema consideremos a energia do estado fundamental sendo $E[\rho_0] = \langle \psi_0 | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle$, onde ρ_0 e ψ_0 são a densidade eletrônica e a função de onda do estado fundamental. Supondo que $\rho(\mathbf{r})$ seja a densidade de um estado ψ , tal que $\rho \neq \rho_0 \Rightarrow \psi \neq \psi_0$, conforme o primeiro teorema temos $E[\rho] > E[\rho_0]$. Caso $\rho = \rho_0 \Rightarrow \psi = \psi_0$ então teremos $E = E_0$, ou seja, minimizando $E[\rho]$ em relação a $\rho(\mathbf{r})$ chegaremos ao estado fundamental gerado pela densidade eletrônica do estado fundamental exata.

Agora escreveremos a energia do estado fundamental de um sistema multieletrônico sob um dado potencial externo $v_{ex}(\mathbf{r})$ como sendo [22]:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int v_{ex}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r + F[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.39)$$

O primeiro termo é a contribuição do potencial externo $v_{ex}(\mathbf{r})$. O segundo termo $F[\rho(\mathbf{r})]$ é conhecido como funcional universal de $\rho(\mathbf{r})$, ele representa a contribuição da energia cinética, a energia de interação do sistema, e independe do potencial externo. Podemos escrever $F[\rho(\mathbf{r})]$ como:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + G[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.40)$$

onde o primeiro termo é a energia clássica de Coulomb. Kohn e Sham, em 1965, desenvolveram uma aproximação para $G[\rho(\mathbf{r})]$ onde podemos escrevê-lo da seguinte forma [23]:

$$G[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_{tc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.41)$$

Nessa equação $T[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia cinética de um sistema fictício de partículas não interagentes e o termo E_{tc} é a energia de troca (devido ao princípio de exclusão de Pauli) e correlação (devido ao movimento correlacionado dos elétrons). Nesse termo são inseridas todas as informações sobre a troca e correlação eletrônica. Se a densidade variar paulatinamente E_{tc} é dado por:

$$E_{tc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{tc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r, \quad (2.42)$$

onde ε_{tc} é a densidade de troca e correlação de um gás de elétrons de densidade $\rho(\mathbf{r})$ [23]. A energia total do sistema pode ser obtida substituindo (2.41) em (2.40):

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int v_{ex}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + T[\rho(\mathbf{r})] + E_{tc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.43)$$

Substituindo (2.42) em (2.43) temos:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int v_{ex}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + T[\rho(\mathbf{r})] + \int \varepsilon_{tc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3r. \quad (2.44)$$

Devemos obter as equações que descrevem o estado fundamental do sistema. Para isso, minimiza-se a energia $E[\rho(\mathbf{r})]$ em relação a densidade, com a restrição de manter fixo o número de partículas. Na linguagem matemática faremos $\delta \{E[\rho(\mathbf{r})] - \varepsilon [\int \rho(\mathbf{r}) d^3r - N]\} = 0$, mantendo $\int \rho(\mathbf{r}) d^3r = N$, sendo ε um multiplicador de Lagrange. Agindo desta forma temos [24]:

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left[\frac{\delta T[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + v_{ex} + \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{tc} - \varepsilon \right] d^3r = 0. \quad (2.45)$$

Na equação acima μ_{tc} é o potencial de troca-correlação, escrito como:

$$\mu_{tc} = \frac{\delta E_{tc}}{\delta\rho(\mathbf{r})}. \quad (2.46)$$

Com o objetivo de facilitar a obtenção da solução da equação (2.45), devido a dificuldade de escrever $T[\rho(\mathbf{r})]$ como função da densidade eletrônica, é viável escrevermos $\rho(\mathbf{r})$ e $T[\rho(\mathbf{r})]$ em função dos orbitais $\psi_i(\mathbf{r})$ de uma partícula, logo:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.47)$$

e

$$T[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int d^3r \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.48)$$

De posse das equações (2.47) e (2.48) Kohn e Sham propuseram uma equação, conhecida como equação de Kohn-Sham (KS) [23], dada por

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ex}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{tc} \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.49)$$

Fazendo

$$v^{KS}[\rho(\mathbf{r})] = v_{ex}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{tc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.50)$$

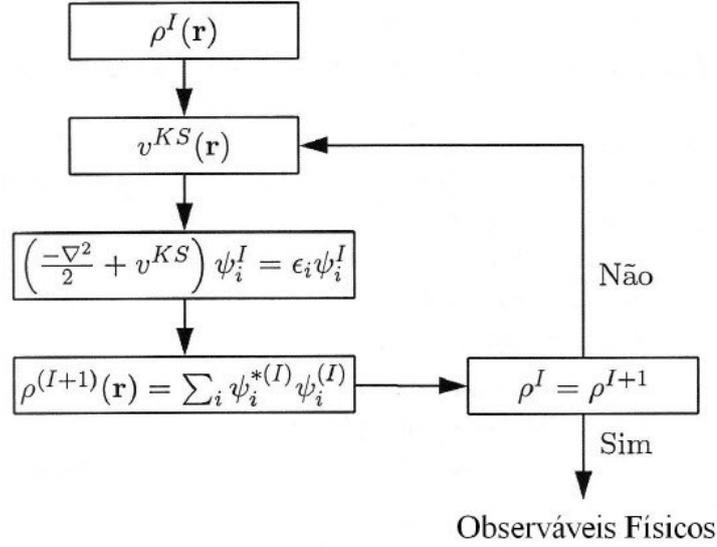


Figura 2.1: Ciclo de autoconsistência [19].

temos:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}[\rho(\mathbf{r})] \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.51)$$

$$\hat{H}^{KS} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.52)$$

onde ε_i são os autovalores de energia do hamiltoniano de Kohn-Sham \hat{H}^{KS} e $v^{KS}[\rho(\mathbf{r})]$ é o potencial de Kohn-Sham que está escrito em função do potencial de troca-correlação μ_{tc} . O método para encontrar uma boa aproximação para μ_{tc} será descrito posteriormente.

Esse conjunto de equações nos conduz à obtenção da energia total e da densidade de carga do sistema [24]. Parte-se de uma densidade eletrônica inicial $\rho(\mathbf{r})$, encontram-se os elementos do hamiltoniano de KS, resolve-se a equação de Kohn-Sham e encontram-se os novos orbitais moleculares $\psi_i(\mathbf{r})$. A partir dos novos orbitais recalcula-se $\rho(\mathbf{r})$ [22]. Esse é um processo autoconsistente como ilustra a Figura 2.1 [19].

Manipulando as equações (2.47), (2.48) e (2.51) é possível obter a energia total do sistema em termos dos autovalores do hamiltoniano de KS, dada por:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \int \rho(\mathbf{r}) [\varepsilon_{tc}(\mathbf{r}) - \mu_{tc}[\rho(\mathbf{r})]] d^3r \quad (2.53)$$

Para aplicar a DFT em sistemas reais é necessário utilizar certas aproximações para

o potencial de troca e correlação.

2.4.1 Aproximações para o termo de troca-correlação

O potencial de troca e correlação possibilita colocar em apenas um termo todos os efeitos de muitos corpos, porém sua forma funcional exata não é conhecida e a aplicabilidade da DFT depende diretamente desse termo.

Para solucionar esse problema Kohn e Sham propuseram uma aproximação chamada de LDA (do inglês *Local Density Approximation*) [23], que está baseada na teoria do gás homogêneo, sendo que a densidade local $\rho(\mathbf{r})$ sofre pequenas variações, ou seja, cada região do sistema em estudo comporta-se como um gás uniforme de elétrons. A energia de troca e correlação é aproximadamente obtida pela seguinte equação:

$$E_{tc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{tc}^{gh}[\rho(\mathbf{r})] d^3r, \quad (2.54)$$

onde ε_{tc}^{gh} é a energia de troca e correlação para cada partícula de um gás homogêneo. Com esta aproximação, as equações de Kohn-Sham são pouco mais difíceis de resolver do que o átomo de hidrogênio. Não obstante, os cálculos já não podem ser efetuados analiticamente, entretanto, as equações são facilmente resolvidas numericamente. Apesar da sua simplicidade, a LDA fornece resultados satisfatórios para parâmetro de rede e estrutura de bandas.

Para resolver problemas onde a variação da densidade em torno de um ponto é considerada é preciso inserir a variação da densidade de carga em uma nova aproximação. Essa aproximação é chamada de GGA (do inglês *Generalized Gradient Approximation*), esta é mais complexa que a LDA, pois a energia está em função tanto da densidade $\rho(\mathbf{r})$ como do gradiente da densidade $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Através do método GGA a energia de troca e correlação é aproximadamente dada por:

$$E_{tc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{tc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3r. \quad (2.55)$$

Existem vários tipos de funcionais de troca e correlação LDA e GGA que são diferenciados de acordo com a parametrização adotada. Para o caso da aproximação LDA, a mais utilizada é a proposta por Ceperley e Alder (CA)[25], enquanto que para a GGA, dentre as mais utilizadas está a proposta por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [26].

As propostas para a aproximação do termo de troca e correlação não ficam somente nas aproximações LDA e GGA. Vários outros métodos foram desenvolvidos ao longo dos anos, mas sem dúvida estes ainda são muito utilizados.

2.5 Pseudopotencial

O pseudopotencial torna mais simples o cálculo de estrutura eletrônica, fazendo a substituição de um problema que envolve todos os elétrons, por outro que envolve apenas os elétrons que contribuem mais efetivamente para as ligações.

O átomo pode ser dividido em duas partes fundamentais: caroço e valência, como ilustrado na Figura 2.2. O caroço é formado pelo núcleo e pelos elétrons mais fortemente ligados a ele, estes compõem a parte mais interna do átomo delimitada por um raio de corte r_c , e não contribuem de forma significativa para as ligações. A valência é composta pelos elétrons mais fracamente ligados ao núcleo, seus elétrons estão mais afastados de r_c e participam diretamente nas ligações possibilitando a formação de moléculas e sólidos. Os elétrons de valência possuem orbitais com formas mais suaves. Sentem um acentuado potencial de atração, devido ao núcleo, e um potencial repulsivo, devido os elétrons do caroço, provocando assim, o surgimento de um potencial efetivo para os elétrons da valência, de atração, denominado pseudopotencial. O objetivo é substituir o potencial iônico e o potencial causado pelos elétrons de caroço por um pseudopotencial. Utilizando este método os cálculos de estrutura eletrônica são simplificados.

Atualmente existem dois modelos de pseudopotenciais que se destacam na literatura: o empírico, que faz uso de dados experimentais; o *ab initio*, que é construído a partir

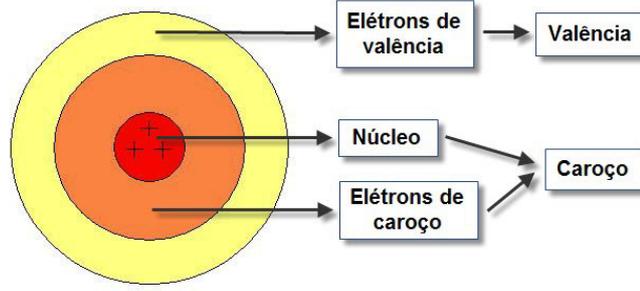


Figura 2.2: Figura ilustrativa de um átomo hipotético.

da equação de Schrödinger para o átomo, cujas soluções devem satisfazer a condição de ortogonalidade. Neste trabalho utilizamos o segundo modelo. Há vários tipos de pseudopotenciais do tipo *ab initio*; no entanto, no atual trabalho usaremos o pseudopotencial de norma conservada [27, 28, 29].

Os pseudopotenciais de norma conservada fazem parte dos enfoques mais empregados nos cálculos que envolvem DFT. São construídos considerando-se um átomo esfericamente blindado e cálculos auto-consistentes. Para tanto faz-se uso da equação radial de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[\rho(\mathbf{r})] \right] r R_l(\mathbf{r}) = \varepsilon_l r R_l(\mathbf{r}). \quad (2.56)$$

onde R_l representa as pseudofunções radiais, ε_l é o autovalor da energia de valência com número quântico orbital l , $V[\rho(\mathbf{r})]$ é o potencial do sistema constituído pela soma entre o potencial iônico, potencial Hartree $V_H[\rho(\mathbf{r})]$ [20] e o potencial de troca-correlação $\mu_{tc}[\rho(\mathbf{r})]$:

$$V[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{Z}{r} + V_H[\rho(\mathbf{r})] + \mu_{tc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.57)$$

O pseudopotencial deve representar de forma satisfatória o comportamento dos elétrons fora da região do caroço. Para tanto, a equação (2.56) deve obedecer as seguintes condições:

- os autovalores reais ϵ da energia de valência devem ser iguais aos autovalores ε_l obtidos com o pseudopotencial;
- para $r \geq r_c$ as pseudofunções de onda e as funções de onda reais devem ser iguais;

- dentro da esfera de raio r_c as integrais da densidade de carga de todos os elétrons e a densidade da pseudodensidade, para cada estado de valência, devem ser iguais;

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PS}(\mathbf{r})|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l(\mathbf{r})|^2 r^2 dr. \quad (2.58)$$

- a derivada logarítmica e a primeira derivada em relação à energia da função de onda e da pseudofunção devem concordar para $r \geq r_c$.

Se o pseudopotencial obedece estas quatro condições, ele é denominado pseudopotencial de norma conservada. Obtendo-se uma pseudofunção, que satisfaça as condições acima, o pseudopotencial pode ser determinado invertendo a equação radial de Kohn-Sham (2.56),

$$V^{ps}(\mathbf{r}) = \varepsilon_l + \frac{1}{2rR_l^{ps}} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{ps}] - \frac{l(l+1)}{2r^2}. \quad (2.59)$$

Observa-se que o pseudopotencial somente será contínuo se as pseudofunções e suas derivadas forem contínuas. Uma outra informação que podemos obter a partir do pseudopotencial é o pseudopotencial iônico, sua obtenção ocorre por meio da remoção dos efeitos dos elétrons de valência, ou seja, subtraindo o potencial de Hartree e o potencial de troca e correlação, isto é,

$$V_{ion,l}^{ps}(\mathbf{r}) = V_l^{ps}(\mathbf{r}) - V_H(\mathbf{r}) - V_{tc}(\mathbf{r}). \quad (2.60)$$

Há uma dependência explícita do potencial iônico com o momento angular da pseudofunção de onda, desta forma, cada componente do momento angular da pseudofunção de onda sentirá um potencial diferente. Pode-se dividir o pseudopotencial iônico em uma parte local e outra não local

$$V_{ion,l}^{ps}(\mathbf{r}) = V_{local}(\mathbf{r}) + \sum_l V_{slocal}(\mathbf{r}) \hat{P}_l, \quad (2.61)$$

onde $V_{local}(\mathbf{r})$ é o potencial local, \hat{P}_l é o operador de projeção para o momento angular e $V_{slocal}(\mathbf{r})$ o potencial semilocal. Segundo o procedimento de Kleinman e Bylander [30] o potencial semilocal pode ser transformado em uma forma não local, da forma:

$$V_{nlocal,l}^{KB}(\mathbf{r}) = \frac{|V_{slocal,l}(\mathbf{r}) \phi_l^{PS,0}\rangle \langle \phi_l^{PS,0} V_{slocal,l}(\mathbf{r})|}{\langle \phi_l^{PS,0} | V_{slocal,l}(\mathbf{r}) | \phi_l^{PS,0} \rangle}, \quad (2.62)$$

onde $\phi_l^{PS,0}$ é a pseudofunção de onda.

Esta forma de separação do pseudopotencial em parte local e não local é utilizada pelo programa SIESTA.

2.6 Funções de Base Atômica

O conjunto de base adotada pelo programa computacional SIESTA [31] são os orbitais atômicos numéricos (do inglês *Numerical Atomic Orbitals*-NAO). Tais orbitais atômicos são obtidos por meio da solução da equação de Schrödinger para os pseudo-átomos isolados, com a mesma aproximação para sólidos e moléculas. As funções de base são determinadas pela aplicação das condições de contorno, adicionando ao pseudopotencial um potencial confinante divergente ou realizando um produto entre os orbitais do átomo livre com uma certa função de corte. Com isso, obtemos orbitais atômicos localizados que serão nulos numa região externa, a partir de um dado raio de corte. Os NAOs possuem três características importantes: número de orbitais por átomos, alcance dos orbitais e a forma de confinamento dos orbitais.

Com o objetivo de diminuir o custo computacional utiliza-se bases mais simples. Dentro das NAO's as mais usadas são: *single- ζ* (SZ), *double- ζ* (DZ) e as *multiple- ζ* (MZ).

A primeira base, conhecida como base mínima, possui uma função radial por momento angular na valência do átomo isolado. Para sistema de muitos corpos a base SZ agiliza os cálculos, no entanto, para cálculos que solicitam uma maior flexibilidade na parte angular e na parte radial ela é muito rígida [32]. A solução de tal problema está em adicionar na base *single- ζ* uma segunda função por momento angular. O conjunto base obtido adicionando esta segunda função é conhecido como *double- ζ* .

A idéia fundamental é adicionar um segundo orbital numérico que reproduza a função de onda original a partir de um determinado raio externo r_m e possua um comportamento suave na origem com $r^l(a - br^2)$, onde a e b são parâmetros que se ajustam de modo que esta função e sua derivada sejam contínuas em r_m . A vantagem desta segunda função fundamenta-se no fato dela estar estritamente localizada em um raio r_m , menor que o raio de corte original r_c , o que reduz o custo computacional. Este esquema também é utilizado para gerar as *multiple- ζ* , no entanto, usa-se outros valores para r_m .

Pode-se acrescentar às funções de base as chamadas funções de polarização, que correspondem a um momento angular superior que garante flexibilidade aos orbitais dos elétrons de valência quando estes formam ligações químicas. A base que utilizamos neste trabalho é uma *double- ζ* com uma função de polarização (DZP).

Os orbitais atômicos estritamente localizados são vantajosos por permitirem que as interações se estendam em um intervalo finito de camadas vizinhas. O problema agora, para as bases estritamente localizadas, é encontrar uma forma sistemática para definir todos os raios de corte, pois tanto a exatidão como a eficiência computacional nos cálculos dependem deles. O método [33] utilizado propõe que todos os raios estejam definidos em função do mesmo parâmetro, a *energia de shift*.

Dentro da aproximação dos pseudopotenciais é fundamental que as bases se ajustem à forma do pseudopotencial na região do caroço. Isso é possível utilizando-se, como base, as soluções do Hamiltoniano de Khon-Sham para o pseudopotencial correspondente ao átomo livre. Para os raios maiores o formato dos orbitais depende do raio de corte e da maneira que é realizada o confinamento.

O potencial de confinamento mais usado possui uma forma na qual se evita os problemas de confinamentos abruptos e de descontinuidades. A forma desse pseudopotencial é dada por:

$$V(\mathbf{r}) = V_0 \frac{e^{-\frac{r_c - r_i}{r - r_i}}}{r_c - r}. \quad (2.63)$$

Esse potencial se anula na região próxima do caroço, é contínuo e todas as suas derivadas

são contínuas a partir de um raio interno r_i e diverge em r_c assegurando, assim, a localização suave [16].

2.7 O SIESTA

O SIESTA realiza cálculos *ab initio* de energia total, sendo um código muito usado por vários grupos de pesquisa no mundo. Nele usa-se pseudopotencial não-local de norma conservada e as aproximações para o termo de troca e correlação podem ser LDA ou GGA. Além disso, permite a escolha de vários funcionais para esse termo, onde o mais empregado para a GGA é o que utiliza a parametrização PBE [26].

Um diferencial do SIESTA é o uso de uma combinação linear de orbitais atômicos, numéricos e flexíveis na medida em que o formato dessas funções pode ser inserido pelo usuário, que engloba múltiplas funções *zeta* para os momentos angulares e orbitais de polarização com a condição que seja fornecido o alcance (raio de corte) desses orbitais pelo usuário. Outro fator importante é que o SIESTA permite descrever o magnetismo, uma vez que realiza cálculos para as densidades de spin *up* e spin *down* separadamente.

Com as aproximações vistas até o momento para a teoria do funcional da densidade podemos escrever o hamiltoniano de Kohn-Sham na forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{ps}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{tc}(\mathbf{r}). \quad (2.64)$$

Usando o esquema proposto por Kleinman e Bylander que separa o pseudopotencial em uma parte local e outra não local na equação 2.64, temos

$$\hat{H} = \hat{T} + V_{ilocal,l}^{ps}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{nlocal,l}^{KB}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{tc}(\mathbf{r}) \quad (2.65)$$

considerando os índices atômicos a equação 2.65 será reescrita da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I V_I^{local}(\mathbf{r}) + \sum_I \hat{V}_I^{KB}(\mathbf{r}) + V_H + \mu_{tc}(\mathbf{r}). \quad (2.66)$$

O termo local do pseudopotencial é de longo alcance e pode ser custoso em termos computacionais. Para resolver essa questão o SIESTA realiza algumas manipulações para eliminar esse termo, acrescentando e retirando o termo $V^{atomo}(\mathbf{r}) = \sum_I V_I^{atomo}(\mathbf{r})$ que é o potencial eletrônico criado por uma distribuição de densidade $\rho^{atomo} = \sum_I \rho_I^{atomo}$, construída populando-se as funções de base de maneira adequada. Desta forma a equação 2.66 é escrita como

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I V_I^{local}(\mathbf{r}) + \sum_I V_I^{atomo} + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + V_H(\mathbf{r}) - \sum_I V_I^{atomo}(\mathbf{r}) + \mu_{tc}(\mathbf{r}). \quad (2.67)$$

Onde o índice atômico é representado por I , \hat{T} é o operador energia cinética, V_H e μ_{tc} são os potenciais de Hartree e de troca e correlação e V_I^{local} e \hat{V}_I^{KB} são, respectivamente, os potenciais locais e não locais do pseudopotencial do átomo I . Definindo $V^{NA}(\mathbf{r}) = V_I^{local}(\mathbf{r}) + V_I^{atomo}(\mathbf{r})$ e $\delta V_H(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) - V_I^{atomo}(\mathbf{r})$ e substituído na equação 2.67 temos o hamiltoniano usado pelo SIESTA:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + \sum_I V_I^{NA}(\mathbf{r}) + \delta V_H(\mathbf{r}) + \mu_{tc}(\mathbf{r}), \quad (2.68)$$

onde V_I^{NA} é o potencial de átomo neutro e δV_H é o potencial eletrostático gerado por uma densidade $\delta\rho(\mathbf{r})$, esta é a diferença entre a densidade autoconsistente $\rho(\mathbf{r})$ e ρ^{atomo} . Os elementos de matriz dos dois primeiros termos envolvem somente integrais de dois centros (funções somente da distância entre seus centros), que são calculadas no espaço recíproco e tabuladas como uma função da distância interatômica. Os outros termos são calculados no espaço real.

Obtidos o hamiltoniano e a densidade eletrônica, escreve-se a equação da energia e a partir dela calcula-se as forças atuantes sobre os átomos. Estas forças são calculadas de forma direta derivando a energia com respeito às coordenadas nucleares. A relaxação estrutural mais estável é alcançada quando as forças que atuam nos núcleos sejam inferiores a um critério de convergência pré-estabelecido.

3 Nanofios metálicos encapsulados por nanotubos de carbono achatados

3.1 Introdução

A estabilidade de fios monoatômicos lineares depende do ambiente em que estão inseridos e os CNTs tornam-se uma boa opção, pois possuem um interior vazio e propício para armazenar estruturas atômicas e moleculares. Trabalhos experimentais revelaram que a síntese de cadeias lineares monoatômicas estável de metais encapsulados em CNTs é possível [34, 35, 36]. Um dos trabalhos [34] realizou a produção de fios de molibdênio encapsulados por nanotubos de carbonos de dupla camada (DWCNTs). O método utilizado para produzir os CNTs foi a deposição química de vapor (CVD), utilizando o ferro como catalizador. Após a produção realizou-se o processo de purificação das amostras aquecendo-as a 550 °C durante uma hora, o que resultou na remoção dos SWCNTs e dos MWCNTs que apresentavam defeitos, permanecendo apenas os DWCNTs, como mostrado na Figura 3.1(a). Esse processo também provocou a abertura das extremidades dos DWCNTs. Para obter o nanofios de molibdênio encapsulados por CNTs, tratou-se os DWCNTs com heptamolibdato tetrahidratado em solução de ácido clorídrico a 100 °C por 24 horas e depois levado a uma temperatura de 500 °C durante 30 minutos (Figura 3.1 (b)). Observou-se que os CNTs que foram preenchidos possuíam diâmetros com valores entre 0,6 nm e 1,0 nm [34, 35]. Esse método pode ser usado na formação de outras cadeias atômicas metálicas encapsuladas por CNTs (Figura 3.1 (c)).

Uma vez produzidos nanofios encapsulado por CNTs, vários trabalhos foram realizados

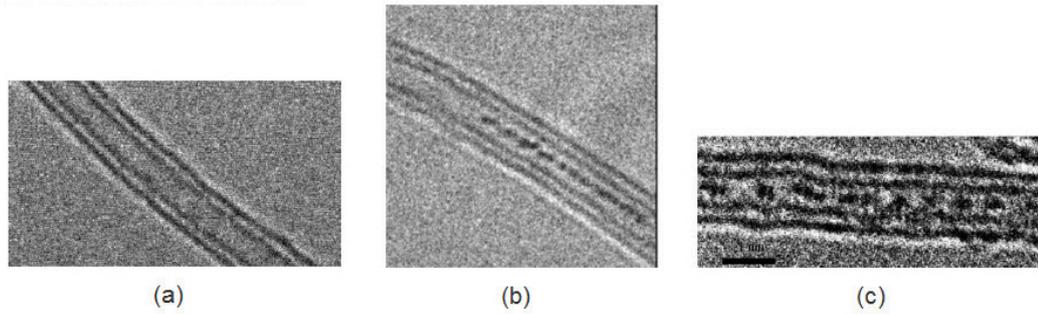


Figura 3.1: Imagens de microscopia eletrônica de (a) DWCNTs e de (b) cadeias de átomos de molibdênio e (c) átomos de platina encapsuladas por CNTs. [34, 35]

com esse tipo de sistema [37, 38, 39]. Dentre eles, um estudo publicado em 2010 analisou nanotubos de carbono preenchidos com nanofios de níquel quando submetidos a pressão radial, onde verificou-se a existência de um mínimo de energia local para um determinado valor de achatamento [39]. Essa descoberta nos leva a seguinte questão: é possível formar nanofitas a partir de nanofios metálicos encapsulados por nanotubos de carbono?

Para responder a essa pergunta, propomos o estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de fios lineares metálicos encapsulados por CNTs achatados, onde os átomos de carbono das bordas laterais do tubo estarão ligados a átomos de hidrogênio e oxigênio.

3.2 Procedimento de cálculo

Inicialmente verificamos se a diferença entre o parâmetro de rede do tubo e o comprimento de ligação do metal é pequena, a fim de evitar que o tubo ou metal fiquem muito estendidos ou comprimidos quando comparados à sua forma livre, o que levaria a resultados não confiáveis. Para exemplificar, consideremos o nanofio de ferro encapsulado por CNTs. Os parâmetros de rede dos nanotubos *armchair* e *zigzag* são respectivamente 2,48 Å e 4,25 Å e o comprimento da ligação Fe-Fe é de 2,30 Å. Observa-se que o parâmetro de rede do nanotubo *armchair* é cerca de 7,3% maior que o comprimento de ligação Fe-Fe, enquanto



Figura 3.2: Estrutura de um nanofio linear (a) normal e (b) dimerizado.

que o parâmetro de rede do tubo *zigzag* é cerca de 8,2% menor (se dobrarmos a célula unitária do fio). Com esses valores, concluímos que tanto o tubo *zigzag* quanto o *armchair* podem ser utilizados. Os tubos que adotamos para realizarmos os cálculos foram os (8,0), (9,0), (6,6) e (7,7), cujos diâmetros são respectivamente 6,40 Å, 7,06 Å, 8,14 Å e 9,49 Å. Em relação ao fio de ferro, este possui dois átomos na célula unitária e foi dimerizado. A distância entre os átomos sem a dimerização é c , como pode ser vista na Figura 3.2 (a). A dimerização que realizamos consiste em deslocar um dos átomos a uma distância ϵ de sua posição central (Figura 3.2 (b)). Para o nanofio no interior do tubo o valor de ϵ depende do tipo de CNT adotado, ou seja, depende do parâmetro de rede do tubo. Sendo assim, o segundo átomo foi deslocado 0,22 Å de sua posição central nos tubos *armchair* e 0,19 Å nos *zigzag*. O motivo de utilizarmos essa configuração está no fato do nanofio isolado ser energeticamente mais favorável [13].

Para realização deste estudo fizemos uso de simulações computacionais de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) [21] implementada no programa computacional SIESTA [16]. O potencial de troca-correlação foi tratado via aproximação do gradiente generalizado (GGA) com a parametrização PBE [26]. As funções de onda de valência são representadas por uma combinação linear de orbitais pseudo-atômicos double-zeta mais polarização (DZP). A zona de Brillouin [20] é descrita por 100 pontos k 's, considerando que o sistema é periódico apenas na direção z . Para tanto, foi usado o



Figura 3.3: Figura ilustrativa da seção reta transversal do CNT (a) perfeito e do CNT (b) achatado.

esquema proposto por Monkhorst-Pack [40]. Todos os sistemas estudados foram isolados de suas imagens periódicas no plano xy por uma distância superior a 10 \AA e relaxados até que as forças sobre cada coordenada atômica fossem menores que $0,02 \text{ eV/\AA}$.

O achatamento radial do CNT foi realizado considerando alguns átomos de carbono pertencentes a um plano paralelo ao eixo do tubo, enquanto os demais átomos foram dispostos em uma superfície cilíndrica. Assim, podemos descrever as seções retas dos tubos como duas retas paralelas que estão conectados por dois semicírculos, como mostra a Figura 3.3 (b).

Sabendo que D é o diâmetro do CNT perfeito (Figura 3.3 (a)) e d a distância entre as linhas retas, pode-se então, definir η como o parâmetro que mede o grau de achatamento radial do nanotubo, da seguinte forma:

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

Desta forma, consegue-se simular a ponta de um microscópio de força atômica comprimindo o nanotubo de carbono. Resultados teóricos [41, 42, 43] obtidos por meio desse modelo foram confirmados por observações experimentais [44], comprovando assim, sua consistência. Uma vez que resultados revelam para um nanofio metálico encapsulado por CNTs

a existência de um mínimo local próximo do nível de achatamento $\eta = 0,29$, optamos por aplicar um nível de achatamento que nos garanta a convergência para esse mínimo [39]. Para tanto, escolhemos o valor $\eta = 0,50$ para os sistemas formados pelos tubos (8,0), (9,0) e (6,6). Para o sistema formado pelo tubo de maior diâmetro (7,7) escolhemos o valor $\eta = 0,70$. A seguir serão apresentados os resultados obtidos para nanofios encapsulados pelos CNTs (8,0) e (9,0).

3.3 Nanofio encapsulado por nanotubos zigzag

Os primeiros estudos foram realizados em sistemas formados de nanofios de ferro encapsulados por nanotubos *zigzag* (8,0) e (9,0), como pode ser visto nas geometrias relaxadas da Figura 3.4. Em relação ao CNT (8,0), observou-se que no sistema perfeito (Figura 3.4 (a)) o nanofio permanece alinhado com o eixo do tubo e as distâncias entre um átomo de ferro e seus vizinhos mais próximos são 2,00 Å e 2,31 Å, ou seja, possuem uma diferença de 13,4%. O mesmo não ocorre no sistema achatado, neste os átomos encontram suas posições de equilíbrio abaixo das ligações C-C, formando uma estrutura em “*zigzag*” (Figuras 3.4 (b) e (c)). Tal comportamento pode ser explicado por meio da repulsão existente entre o átomo de ferro e os átomos de carbono que estão acima e abaixo, que faz com que os átomos de Fe se desloquem e se posicionem entre as ligações C-C, onde justamente, a distância entre eles é maior e os átomos de ferro estão mais próximos da curvatura do CNT. Este resultado está em concordância com o resultado de menor energia obtido para um nanofio de níquel encapsulado [39]. Desta forma, o alinhamento dos átomos de ferro observado no sistema anterior é desfeito devido a compressão. Observou-se também, que os valores do comprimento das ligações entre os átomos de ferro foram 2,49 Å e 2,51 Å, isto é, 0,8% de diferença. A distância entre os planos paralelos do CNT é de 4,16 Å, 36% menor que o diâmetro do tubo normal, cujo grau de achatamento é $\eta = 0,35$, ou seja, 30% menor que o valor de achatamento aplicado inicialmente ($\eta = 0,50$).

Em referência ao nanofio de ferro encapsulado pelo nanotubo (9,0), os resultados

revelam que no sistema não achatado (Figura 3.4 (d)) o nanofio, mesmo estando encapsulado por um tubo que possui um espaço interno maior que o estudado anteriormente, permanece alinhado com o eixo do CNT e as distâncias entre um átomo de ferro e seus vizinhos mais próximos possuem uma diferença de 12%. Para o tubo achatado os átomos do fio de Fe encontram suas posições de equilíbrio abaixo das ligações C-C, formando uma estrutura em “zigzag” (Figuras 3.4 (e) e (f)). Verificou-se também, que a diferença entre os valores do comprimento das ligações entre os átomos de ferro é de 0,2% e que a distância entre os planos paralelos do CNT ficou em torno de 3,98 Å, isto é, 44% menor que o diâmetro do tubo não achatado, cujo grau de achatamento é $\eta = 0,43$. Esses resultados concordam com os obtidos para o CNT (8,0), o que nos leva a concluir que o alinhamento dos átomos de ferro observado nos sistemas perfeitos é desfeito devido ao achatamento e que a dimerização aplicada ao nanofio não provoca alterações consideráveis nas distâncias entre o átomo de ferro e seus vizinhos quando encapsulado por um nanotubo *zigzag* achatado. Além disso, percebeu-se que tanto para o CNT (8,0) como para o CNT (9,0) a diferença entre o maior parâmetro de rede e o menor ficou inferior a 1%, mostrando que o achatamento ocorreu apenas na direção radial do tubo, como proposto pelo modelo adotado.

Verificamos por meio da análise da população eletrônica de Mulliken [45], a transferência de carga entre o fio e o nanotubo. Conforme os cálculos, ocorreu transferência de carga dos átomos de ferro para os átomos de carbono, onde os valores das cargas transferidas (Δq) podem ser vistos na Tabela 3.1. Percebe-se que a formação das ligações Fe-C provocaram um aumento de 58% na transferência de carga no sistema formado pelo CNT (8,0) e 70% no sistema formado pelo nanotubo (9,0), ou seja, gerou um aumento considerável e enfatiza a importância das ligações para variar as propriedades do sistema. Em relação ao momento magnético, observou-se que tanto para o tubo (8,0) quanto para o (9,0) a compressão radial provocou uma redução no momento magnético de 29%. Verifica-se também, que o aumento do diâmetro do CNT provocou a diminuição dos valores de carga transferida para os sistemas perfeitos e gerou a mesma diferença percentual do momento magnético para os sistemas achatados.

Os valores de energia total dos sistemas achatados (E_{AC}) são menores do que os valores

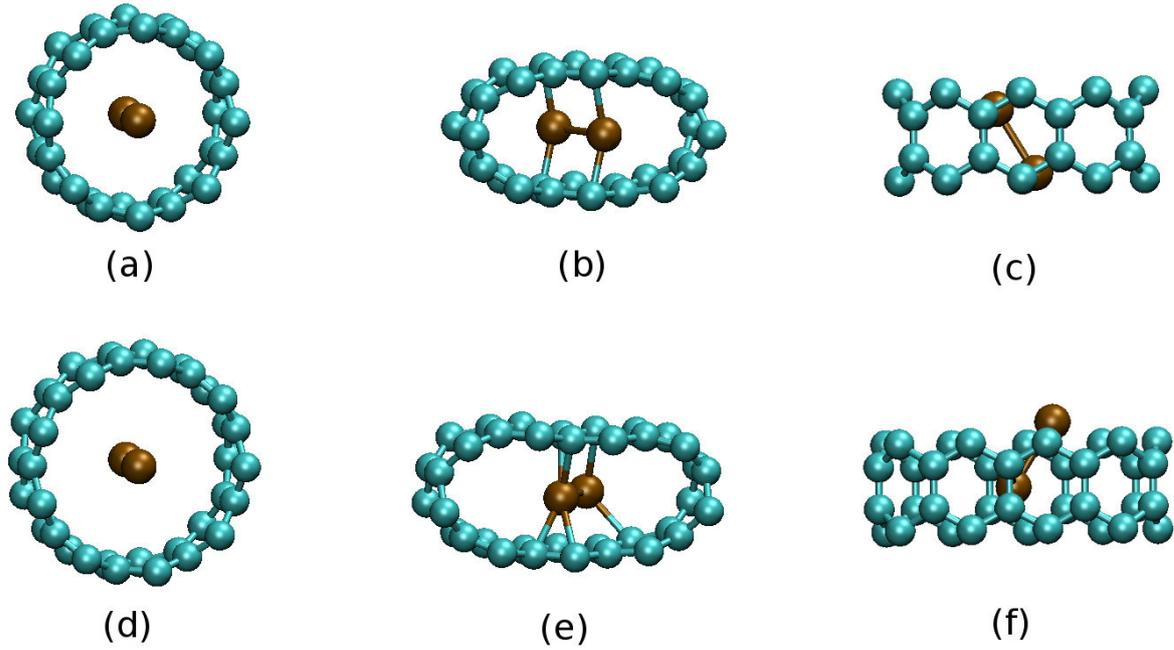


Figura 3.4: Estruturas relaxadas para o fio linear de Fe encapsulado por um nanotubo (8,0), (a) perfeito, (b) e (c) achatado, e por um CNT (9,0), (d) perfeito, (e) e (f) achatado.

de energia total (E_{NA}) dos respectivos sistemas não achatados. A diferença entre os valores de energia ($E_{NA} - E_{AC}$) fornece o resultado de 1,4 eV para os sistemas formados pelos CNTs *zigzag* e 0,23 eV para os sistemas formados por CNTs *armchair*. Isto acontece porque a redução da energia causada pela formação de ligações de Fe-C foi maior do que o aumento de energia devido ao achatamento. Este resultado indica que é energeticamente mais favorável ao sistema permanecer achatado.

Como os resultados obtidos revelam a existência de um sistema achatado estável,

Tabela 3.1: Valores da carga transferida por célula unitária e do momento magnético do fio linear de Fe encapsulado por nanotubos (8,0) e (9,0).

Tipo de nanotubo	$\Delta q(e)$	$\mu(\mu_B)$
Perfeito (8,0)	0,24	7,00
Achatado (8,0)	0,59	5,13
Perfeito (9,0)	0,17	6,90
Achatado (9,0)	0,58	4,90

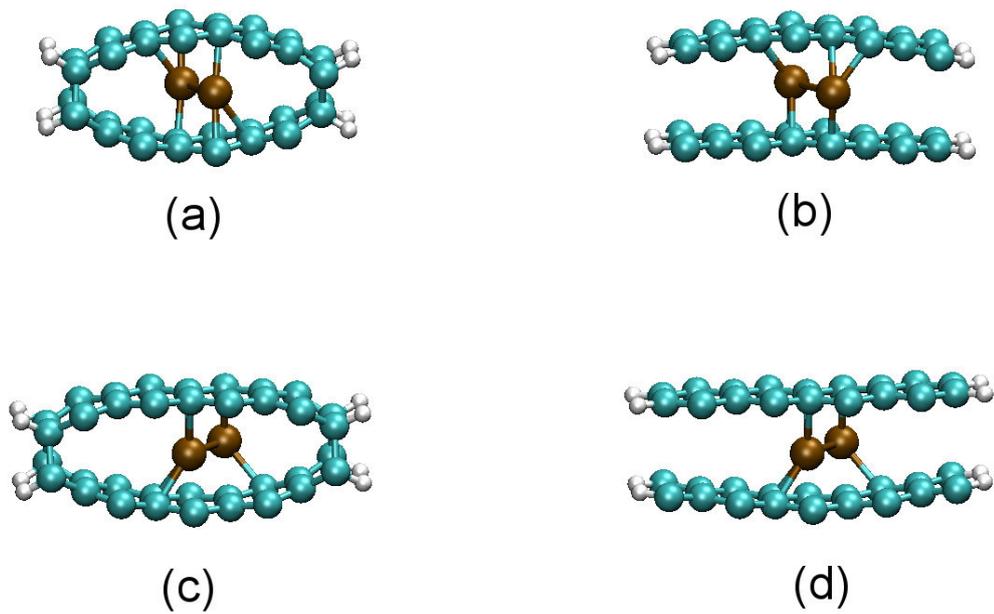


Figura 3.5: Estruturas relaxadas para o CNT (8,0) achatado com hidrogênios (a) e sua respectiva nanofita (b). Estruturas relaxadas para o CNT (9,0) achatado com hidrogênios (c) e sua respectiva nanofita (d).

nosso objetivo agora é provocar a quebra das ligações C-C que estão localizadas na parte central das curvaturas do CNT por meio de dois métodos que já são utilizados para abrir nanotubos, hidrogenação e oxigenação [46, 47]. Para isso, usamos o mesmo procedimento de cálculo empregado anteriormente e acrescentamos primeiramente hidrogênios e em seguida oxigênios nos semicírculos dos CNTs achatados e relaxados.

3.3.1 Sistemas hidrogenados

Com a presença dos hidrogênios o CNT permaneceu achatado, como mostra a Figura 3.5 (a). Para efeito de comparação, quebramos manualmente as ligações C-C das extremidades laterais dos CNTs achatados e obtivemos duas nanofitas de grafeno - GNRs (do inglês *graphene nanoribbons*) com bordas *armchair* intercaladas pelo nanofio de ferro, como mostra a Figura 3.5 (b) da geometria relaxada.

Observou-se que a presença dos hidrogênios nos CNTs achatados (8,0) e (9,0) fez com que os planos paralelos ao eixo do tubo assumissem uma forma mais curva, além disso, as ligações C-C próximas dos hidrogênios tiveram seus valores em torno de 1,58 Å, ou seja, aumentaram cerca de 8% quando comparadas com as mesmas ligações dos sistemas achatados sem os hidrogênios. Os átomos de ferro mantiveram a forma “zigzag”, cujas distâncias entre um átomo e seus vizinhos mais próximos não tiveram mudanças consideráveis. Em se tratando das nanofitas intercaladas com fio de ferro, observamos que os comprimentos das ligações entre os átomos de ferro permaneceram iguais e as ligações C-C nas proximidades do nanofio variam entre 1,45 Å e 1,47 Å. Devido a repulsão entre os átomos de ferro e os átomos de carbono, observa-se que as GNRs fazem uma curva na região onde eles se encontram, Figuras 3.5 (b) e (d). Essa curvatura varia 0,22 Å e 0,69 Å. Essa curvatura é calculada por meio da diferença entre as coordenadas no eixo y do átomo C mais alto e o átomo C mais baixo [48].

Tabela 3.2: Carga transferida (Δq) e momento magnético (μ) dos sistemas.

Sistemas	Hidrogenados		Oxigenados	
	$\Delta q(e)$	$\mu(\mu_B)$	$\Delta q(e)$	$\mu(\mu_B)$
CNT achatado (8,0)	0,47	4,85	0,43	4,68
GNRs do CNT (8,0)	0,42	4,78	0,42	4,54
CNT achatado (9,0)	0,48	4,76	0,47	4,94
GNRs do CNT (9,0)	0,38	4,63	0,45	5,10

Com relação à transferência de carga, verificou-se que nos nanotubos (8,0) e (9,0) com hidrogênios ocorreu transferência de carga do fio para o tubo, como mostra a Tabela 3.2. Comparando os valores obtidos para os CNTs e para as nanofitas, percebe-se que as ligações Fe-C do CNT achatado possibilitam uma maior transferência de carga. Em se tratando do momento magnético, a diferença dos valores calculados para os sistemas não ultrapassou os 4,5%. Analisando a densidade de estados dos CNTs e das fitas com fio de ferro, observa-se uma leve semelhança entre elas, principalmente entre os elétrons de spin *down* que estão acima do nível de Fermi, como mostra a Figura 3.6. Além disso, verifica-se que os elétrons

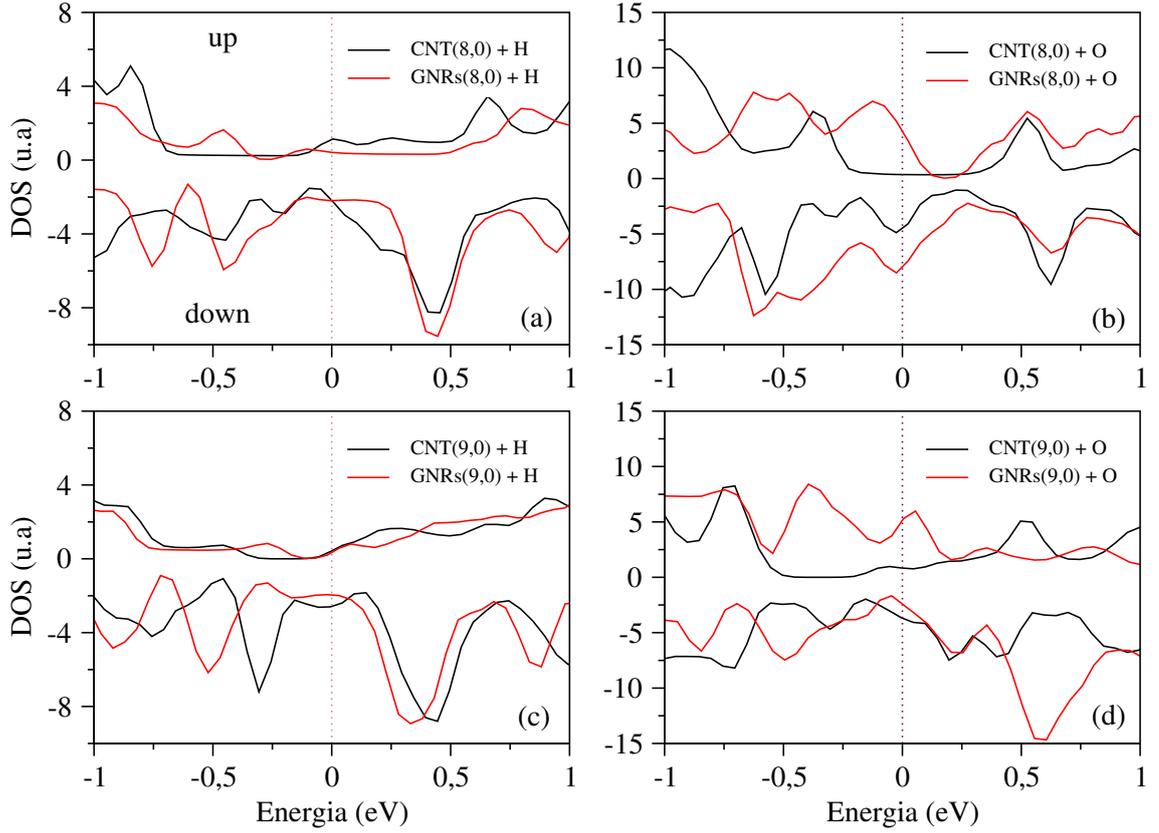


Figura 3.6: DOS dos sistemas (8,0) com hidrogênios (a) e oxigênios (b) e dos sistemas (9,0) com hidrogênios (c) e oxigênios (d) e suas respectivas nanofitas. Os valores positivos da DOS referem-se aos elétrons com spin *up*, enquanto que os valores negativos da DOS referem-se aos elétrons com spin *down*. A energia de Fermi é definida como o zero.

de spin *down* são os que mais contribuem para condução nesses materiais.

De acordo com os cálculos, os valores das energias totais revelam que as GNRs intercaladas com o nanofio de ferro são mais estáveis que os CNTs achatados com hidrogênios, com uma diferença energética de $0,72 \text{ eV}$ para os sistemas (8,0) e $0,64 \text{ eV}$ para os (9,0). Calculamos também a energia de formação E_b das nanofitas por meio da equação abaixo:

$$E_b = E_{GNR+Fe} - (E_{GNR} + E_{Fe}), \quad (3.2)$$

onde E_{GNR+Fe} é a energia das nanofitas intercaladas com fio de ferro, E_{GNR} é a energia somente das nanofitas e E_{Fe} é a energia somente do fio de ferro. Para GNRs obtidas a partir do CNT (8,0) com hidrogênios nas bordas a energia de formação calculada foi de

-5,36 eV, enquanto que para as obtidas do CNT (9,0) foi de -5,35 eV. Com esses valores podemos observar que em ambos os sistemas a energia necessária para separar as nanofitas do nanofio de Fe é aproximadamente a mesma.

3.3.2 Sistemas oxigenados

Uma outra opção para tentar produzir nanofitas de carbono a partir dos sistemas achatados consiste na formação de ligações dos átomos de carbono da borda lateral com a molécula de oxigênio [49]. Os resultados mostram que os sistemas permaneceram achatados, no entanto, observou-se a quebra de uma das ligações C-C (Figura 3.7 (a)-(c)), o que não aconteceu nos sistemas hidrogenados. Para efeito de comparação quebramos as ligações das bordas laterais que permaneceram e obtivemos os sistemas formados pelo fio de ferro intercalado por duas GNRs, cujos extremos são formados por oxigênios, como mostra a Figura 3.7 (b)-(d). Com a presença do oxigênio o nanofio manteve a forma *zigzag* e o comprimento de ligação sofreu pequena variação. Com a quebra das ligações, observou-se que nas nanofitas formadas do CNT(8,0) os átomos de oxigênio não ficam alinhados com o plano formado pelos átomos de carbono, tanto no plano superior quanto no inferior (Figura 3.7 (b)). Esse fenômeno não é observado nas nanofitas obtidas por meio do CNT(9,0), nelas o alinhamento entre o plano e os átomos de oxigênio é evidente, principalmente na nanofita superior (Figura 3.7 (d)). A curvatura gerada pela presença do nanofio nesses sistemas varia entre 0,22 Å e 0,67 Å, as ligações nessa região assume valores entre 1,44 Å e 1,47 Å.

Os dados contidos na Tabela 3.2 revelam que, assim como ocorreu nos sistemas hidrogenados, os CNTs achatados geram um ambiente mais favorável para a transferência de carga quando comparados com as GNRs, porém observa-se uma maior tendência de transferência nos compostos que possuem hidrogênio. Com referência ao momento magnético, percebe-se que a diferença entre os valores obtidos para os sistemas formados pelos CNTs e pelas GNRs diferem em no máximo 4%. Além disso, nota-se que apenas os compostos formados pelo CNT (9,0) possui um valor de momento magnético do nanofio intercalado

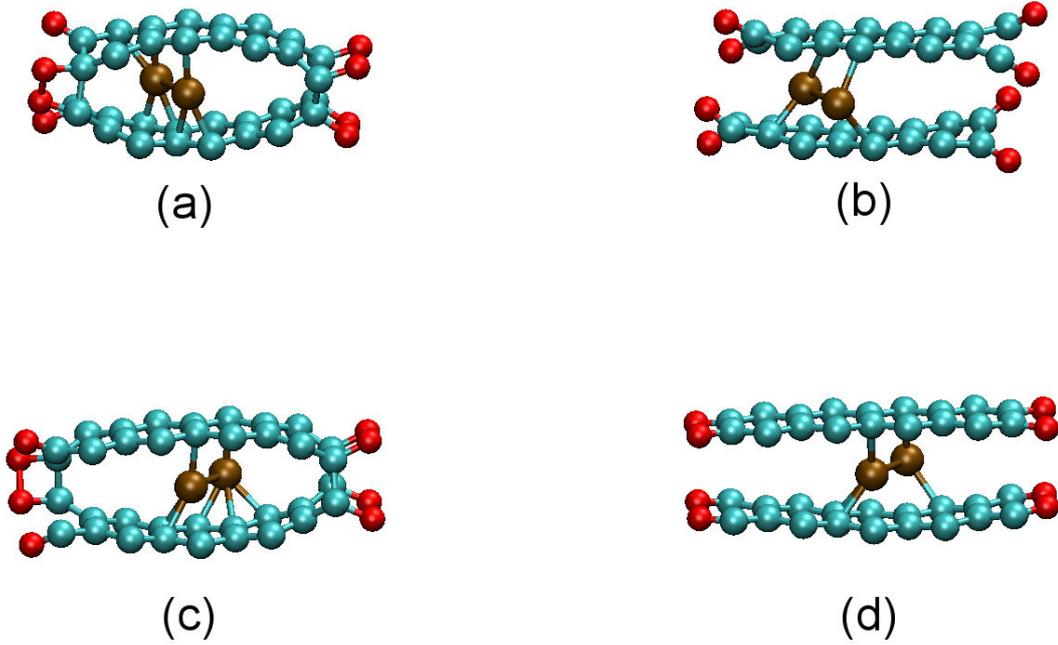


Figura 3.7: Estruturas relaxadas para os CNTs (8,0) (a) e (9,0) (c) achatados com oxigênios nas bordas e suas respectivas nanofitas de carbono com oxigênios na extremidade (b), (d).

por nanofitas maior que o valor obtido para o nanofio encapsulado pelo CNT achatado. Considerando os resultados obtidos para os valores de energia, observa-se que os sistemas formados por GNRs são mais estáveis energeticamente que os CNTs em $8,3 \text{ eV}$ para o (8,0) e $4,7 \text{ eV}$ para o (9,0).

As Figuras 3.6 (b) e 3.6 (d) mostram a densidade de estados para os sistemas oxigenados. Para os sistemas formados pelos CNTs (8,0) e (9,0) achatados, observa-se que a condução é principalmente devido aos elétrons de spin *down*. Em relação às nanofitas a contribuição para a condução é compartilhada entre os elétrons de spin *down* e *up*, tendo este uma maior contribuição nas GNRs(9,0).

Os valores da energia de formação E_b para GNRs obtidas a partir do CNT (8,0) e do CNT (9,0) com oxigênios nas bordas são respectivamente $-6,07 \text{ eV}$ e $-5,64 \text{ eV}$. Com esses resultados podemos observar que a energia necessária para separar as nanofitas do nanofio de Fe é menor nas GNRs obtidas do CNT que possui o maior diâmetro.

3.4 Nanofio encapsulado por nanotubos armchair

O mesmo procedimento adotado no estudo dos sistemas formados por nanotubos *zigzag* foi também empregado nos *armchair* (6,6) e (7,7). Os CNTs não achatados e achatados otimizados são mostrados na Figura 3.8. Os resultados revelam que para os nanotubos não achatados o fio de ferro permanece alinhado e as distâncias entre um átomo e seus vizinhos mais próximos foram 2,12 Å e 2,84 Å, ou seja, o nanofio se mantém dimerizado. Com o achatamento os sistemas permaneceram achatados e o nanofio ficou não alinhado e não dimerizado. O comprimento de ligação entre os átomos de ferro ficou em torno de 2,5 Å. Em relação à distância entre os planos paralelos dos CNTs achatados, os resultados obtidos para os CNTs (6,6) e (7,7) foram respectivamente 4,26 Å ($\eta = 0,49$) e 3,83 Å ($\eta = 0,60$). O resultado do grau de achatamento efetivo do CNT (7,7) justifica o fato de usarmos $\eta = 0,70$ no achatamento inicial.

Comparando os valores de energia dos sistemas, constatamos que os CNTs achatados são mais estáveis que os não achatados por uma diferença energética média entre eles de 0,23 eV. Este resultado representa apenas 16,4 % do valor obtido para os sistemas formados por nanotubos *zigzag* (1,4 eV), ou seja, a diferença energética entre os sistemas achatados e não achatados é menor nos CNTs *armchair*. Tais resultados confirmam a estabilidade gerada pelo nanofio devido as ligações que este forma com o tubo.

Em referência à transferência de carga e o momento magnético constatamos que o achatamento provocou a formação de ligações entre o fio e o tubo causando, assim, um aumento na transferência de carga e uma redução no momento magnético, o que também foi observado nos nanotubos *zigzag*. Para possibilitar uma melhor análise da transferência de carga realizada nos sistemas estudados até então construímos o gráfico da Figura 3.9 que relaciona a carga transferida com o diâmetro do CNT em questão. Examinando o gráfico observamos que os sistemas não achatados inicia um decrescimento na transferência, porém, em seguida ocorre um crescimento e se mantém constante nos CNTs *armchair*. Para os sistemas achatados percebe-se que a transferência de carga decresce com o aumento do

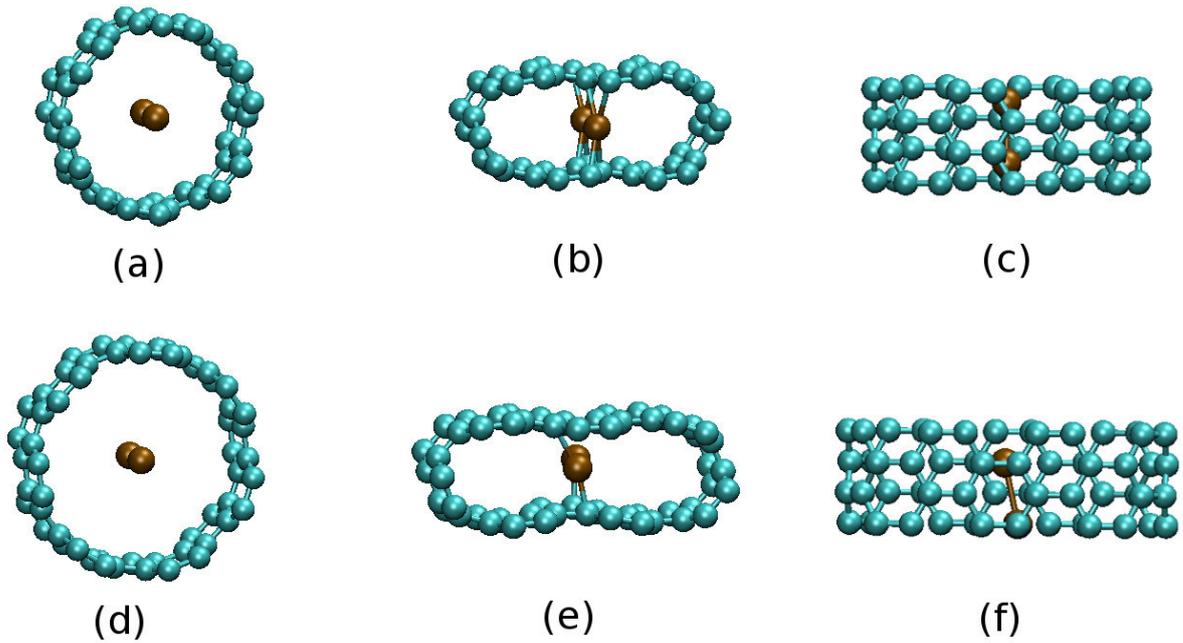


Figura 3.8: Estruturas relaxadas para o fio linear de Fe encapsulado por um nanotubo (6,6), (a) perfeito, (b) e (c) achatado, e por um CNT (7,7), (d) perfeito, (e) e (f) achatado.

diâmetro do tubo, tanto para os nanotubos *zigzag* quanto para os *armchair*.

Uma vez que os resultados revelam sistemas achatados estáveis energeticamente, o próximo passo é submeter esses sistemas à hidrogenação e à oxigenação. Na próxima seção analisaremos os resultados obtidos para os sistemas hidrogenados.

Tabela 3.3: Valores da carga transferida por célula unitária e do momento magnético do fio linear de Fe encapsulado por nanotubos (6,6) e (7,7).

Tipo de nanotubo	$\Delta q(e)$	$\mu(\mu_B)$
Perfeito (6,6)	0,20	7,15
Achatado (6,6)	0,45	5,12
Perfeito (7,7)	0,20	7,14
Achatado (7,7)	0,33	5,01

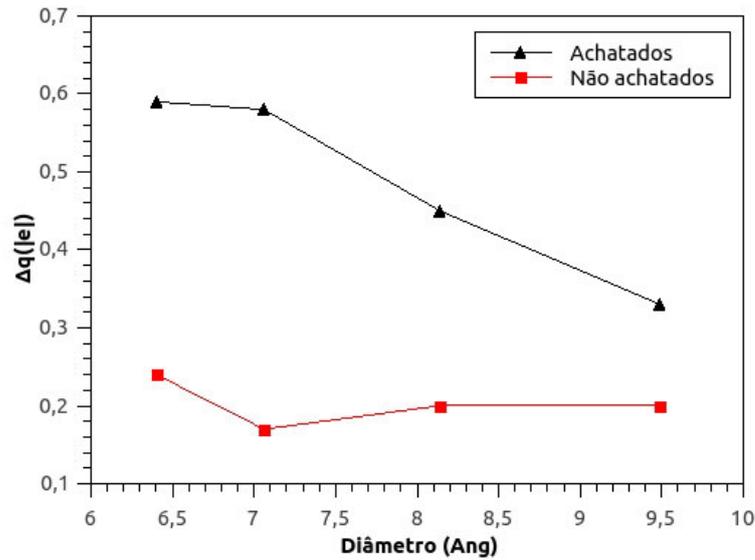


Figura 3.9: Carga transferida em função do diâmetro do CNT.

3.4.1 Sistemas hidrogenados

Inserindo hidrogênios nas bordas laterais dos sistemas achatados formados por nanofio de ferro encapsulado por nanotubos (6,6) e (7,7), formam-se ligações entre os átomos de carbono e os de hidrogênio. Após a otimização dos sistemas, observamos a quebra espontânea das ligações C-C das bordas e a formação de nanofitas do tipo *zigzag*, como mostra a Figura 3.10 (a) e (b). As posições dos átomos de ferro em relação às nanofitas são observadas nas Figuras 3.10 (c) e (d). O comprimento das ligações C-C que estão próximas do nanofio ficam entre 1,43 Å e 1,46 Å. A presença do nanofio gera uma curvatura variando entre 0,33 Å e 0,80 Å na nanofita superior e inferior. As nanofitas obtidas por esse processo possuem átomos de ferro entre elas fazendo ligações e conectando-as. Para isolar as nanofitas é necessário primeiro remover os átomos metálicos e, para isso, é necessário fazer uso de técnicas experimentais, tais como a sonificação [50] ou o uso da digestão ácida [51]

Analisando a Tabela 3.4 verificamos que o sistema formado por nanofitas mais estreitas cria um ambiente mais favorável à transferência de carga que o sistema formado por nanofitas mais largas com uma diferença de 12,5 % entre seus valores. As GNRs *zigzag*

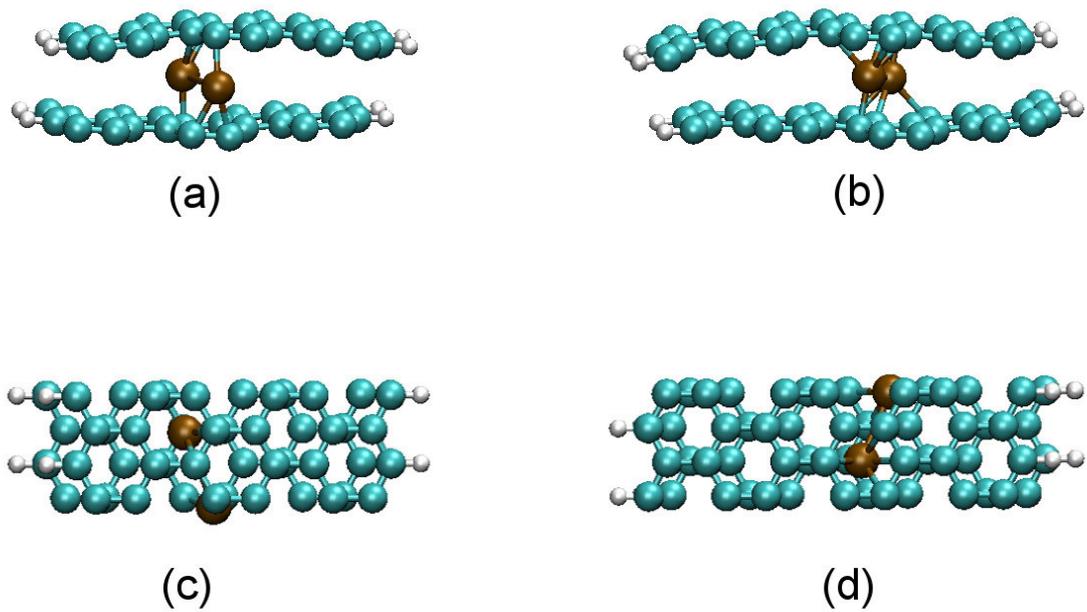


Figura 3.10: Estruturas relaxadas para o fio de Fe intercalado por nanofitas (a) e (c) obtidas a partir do CNT (6,6) hidrogenado, e por nanofitas (b) e (d) obtidas a partir do CNT (7,7) hidrogenado.

com hidrogênios nas bordas sem o nanofio são semicondutoras com um gap direto de $0,18 \text{ eV}$, como mostra a Figura 3.11 (a). Uma vez tendo produzido as nanofitas com o nanofio entre elas, as estruturas de bandas de tais sistemas são modificadas. Nas Figuras 3.11 (b) e (c) estão as estruturas de bandas das GNRs formadas espontaneamente a partir dos CNTs achatados (6,6) e (7,7), respectivamente. Observa-se que a presença do nanofio provocou uma metalização nas nanofitas mais estreitas (3.11 (b)), no entanto, para as nanofitas mais largas o caráter semicondutor é mantido com um gap indireto de $0,11 \text{ eV}$, isto é, a presença do nanofio metálico provocou uma redução de 39% no gap. Para entender melhor essa desigualdade nos resultados, fizemos cálculos com nanofitas que foram obtidas dos CNTs (5,5), (8,8) e (9,9) preenchidos com nanofio de ferro. As estruturas de bandas desses sistemas são apresentadas na Figura 3.12. Observa-se que as nanofitas obtidas a partir dos CNTs (5,5) e (9,9) possuem caráter metálico, porém a nanofita oriunda do CNT (8,8) permanece semicondutor com gap indireto de $0,10 \text{ eV}$. Analisando as posições dos átomos do nanofio

Tabela 3.4: Carga transferida (Δq) e momento magnético (μ) dos sistemas.

Sistemas	Hidrogenados		Oxigenados	
	$\Delta q(e)$	$\mu(\mu_B)$	$\Delta q(e)$	$\mu(\mu_B)$
CNT achatado (6,6)	0,40	4,48	0,46	5,47
CNT achatado (7,7)	0,35	4,76	0,44	5,18

em relação às nanofitas, verificamos uma grande semelhança com as posições do nanofio das GNRs obtidas do CNT (7,7), Figura 3.10 (d), o que nos leva a afirmar que as posições dos átomos de ferro em relação às GNRs modificam consideravelmente a estrutura de bandas do sistema. Essa semelhança permite que ambos tenham o caráter semiconductor. Tais resultados revelam que essa diferença na condução dos sistemas está relacionada com a geometria do nanofio, ou seja, com as posições que os átomos de Fe assumem entre as nanofitas [48].

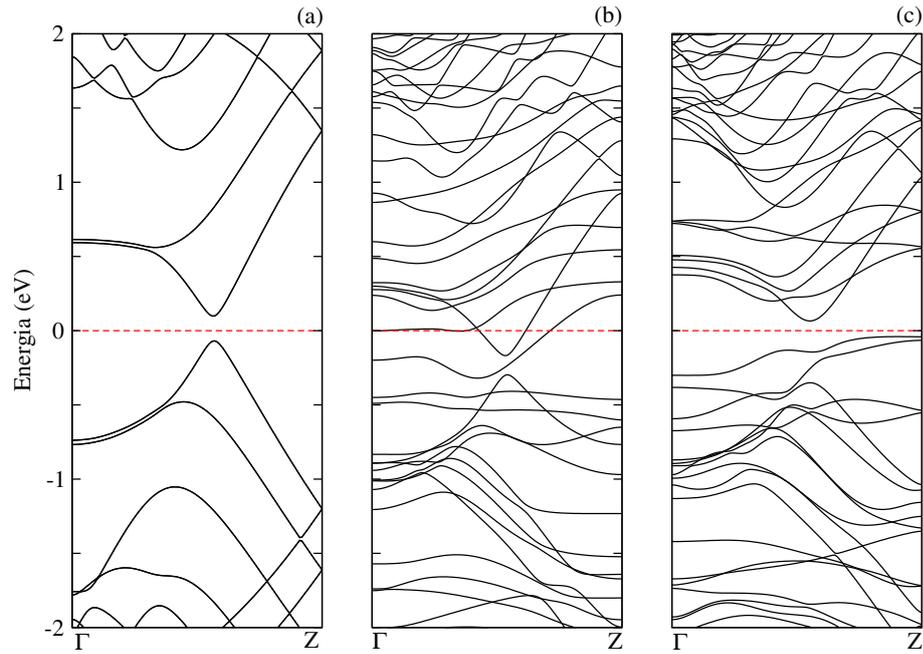


Figura 3.11: Estruturas de bandas (a) de duas nanofitas de grafeno hidrogenadas sem o fio de ferro, (b) sistemas obtidos espontaneamente por meio da hidrogenação do nanofio de Fe encapsulado por um CNT (6,6) e (c) por CNT (7,7). Em todas as figuras, o nível de Fermi está em 0 eV.

A densidade de estados total DOS e a densidade de estados projetadas PDOS para os átomos de C, Fe, H e O são apresentadas na Figura 3.13. Nas Figuras 3.13 (a) e (c)

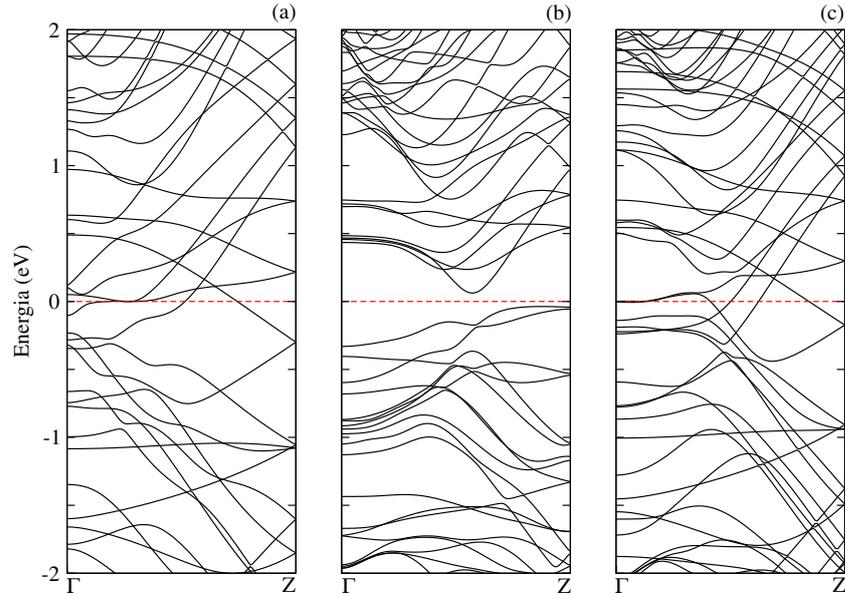


Figura 3.12: Estruturas de bandas de duas nanofitas de grafeno hidrogenadas intercaladas com fio de Fe, (a) obtidas do CNT (5,5), (b) obtidas do CNT (8,8) e (c) obtida do CNT (9,9). Em todas as figuras, o nível de Fermi está em 0 eV.

estão a DOS e a PDOS dos sistemas obtidos espontaneamente com hidrogênios nas bordas. Verificamos uma grande semelhança no comportamento dos elétrons de spin up de ambos os sistemas com hidrogênios e que a contribuição para a condução no sistema (6,6) é devido os elétrons de spin down dos átomos de C e de Fe.

Calculamos também a energia de formação para GNRs obtidas a partir do CNT (6,6) e do CNT (7,7) com hidrogênios nas bordas. Os valores calculados são respectivamente $-4,88$ eV e $-5,14$ eV. Observa-se que a energia necessária para separar as nanofitas do nanofio de Fe é menor nas GNRs obtidas do CNT que possui o menor diâmetro. Na próxima seção serão apresentados os resultados obtidos para os sistemas submetidos à oxigenação.

3.4.2 Sistemas oxigenados

Submetendo os CNTs *armchairs* achatados e preenchidos com nanofio de ferro à oxigenação, ocorre a produção espontânea de duas nanofitas com os átomos de carbono das

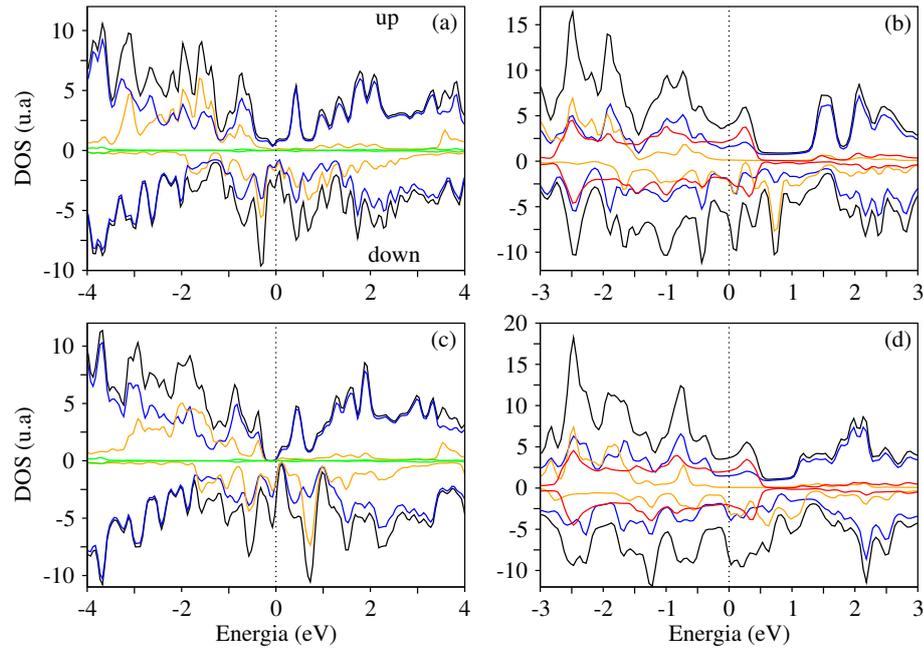


Figura 3.13: A DOS (linha sólida preta) e a PDOS para os átomos de C (linha sólida azul), de Fe (linha sólida laranja), de H (linha sólida verde) e de O (linha sólida vermelha) plotadas para os sistemas (6,6) com H (a) e com O (b), (7,7) com H (c) e com O (d) nas bordas. A linha vertical pontilhada indica o nível de Fermi.

bordas ligados a oxigênios. Os sistemas relaxados são apresentados na Figura 3.14. Para estas nanofitas a presença do nanofio produz uma curvatura entre $0,42 \text{ \AA}$ e $0,47 \text{ \AA}$. Na região da curvatura as ligações C-C assumem valores entre $1,43 \text{ \AA}$ e $1,45 \text{ \AA}$.

A transferência de carga nos sistemas constituídos por GNRs com bordas oxigenadas geram um ambiente mais favorável à transferência de carga quando comparadas com as GNRs hidrogenadas (Tabela 3.4). A diferença entre os valores de carga transferida do fio para as nanofitas mais estreitas e as mais largas é pequena, isto é, diferem em apenas 4 %. Todas GNRs resultantes são metálicas, independentemente do tipo de CNT utilizado, o que está em concordância com cálculos prévios [52]. A Figura 3.15 mostra a estrutura de bandas das GNRs oxigenadas sem o nanofio (Figura 3.15 (a)) e com o fio (Figura 3.15 (b) e (c)) confirmam o caráter metálico dos sistemas. Além disso, a presença do nanofio introduz novos estados próximo do nível de Fermi. Analisando a DOS e PDOS (Figura 3.13 (b) e (d)) para os sistemas oxigenados, vemos que elas são semelhantes e que ambas apresentam caráter metálico, onde os elétrons de spin up dos átomos de ferro não contribuem para a

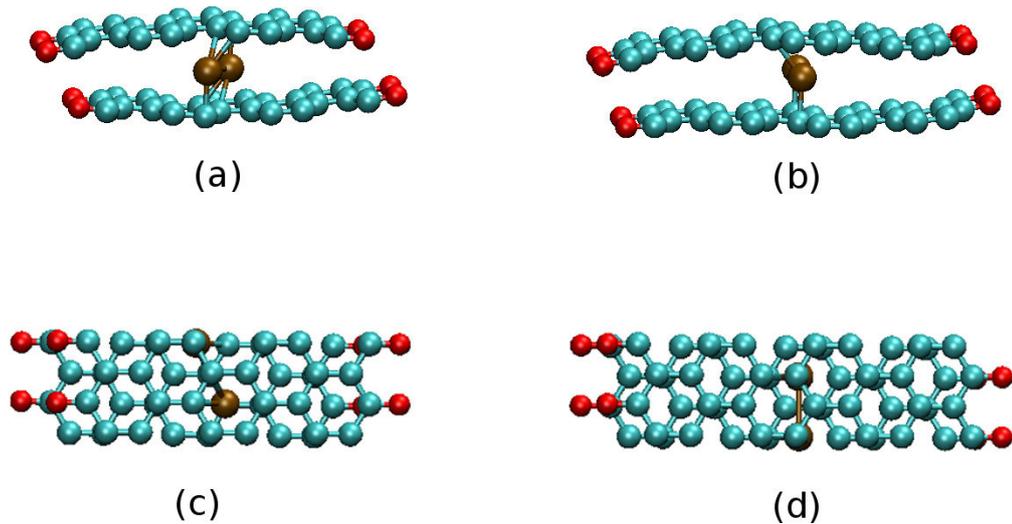


Figura 3.14: Estruturas relaxadas para o fio de Fe intercalado por nanofitas (a) e (c) obtidas a partir do CNT (6,6) oxigenado e (b) e (d) a partir do CNT (7,7) oxigenado.

condutividade dos sistemas, somente os de spin down participam da condutividade. Além disso, observa-se que tanto os elétrons com spin up e spin down dos átomos de carbono quanto os elétrons dos átomos de oxigênio também contribuem para a condutividade dos sistemas, sendo que a maior contribuição dos elétrons de spin up são dos átomos de oxigênio.

Os valores da energia de formação para GNRs obtidas a partir do CNT (6,6) e do CNT (7,7) com oxigênios nas bordas são respectivamente -5.86 eV e $-5,30 \text{ eV}$. Esses resultados mostram que a energia necessária para separar as nanofitas do nanofio de ferro é menor nas GNRs obtidas do CNT que possui o maior diâmetro.

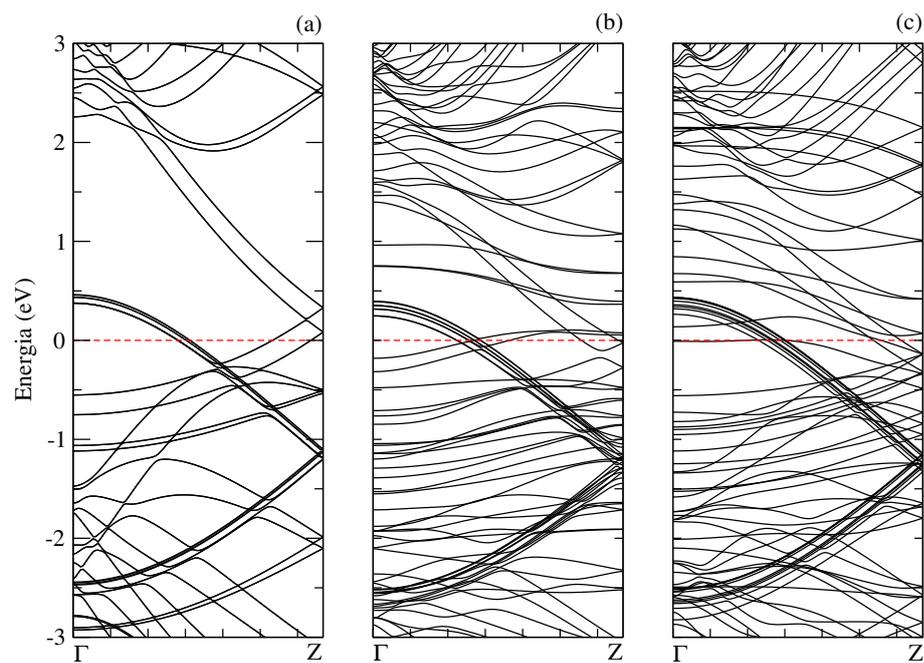


Figura 3.15: Estruturas de bandas de (a) duas nanofitas de grafeno oxigenadas, (b) sistema obtido espontaneamente por meio da oxigenação do CNT (6,6) achatado preenchido por um nanofio de ferro e (c) sistema obtido espontaneamente por meio da oxigenação do CNT (7,7) achatado preenchido por um nanofio de ferro. Em todas as figuras, o nível de Fermi está em 0 eV.

4 Conclusões

Fazendo uso de cálculos de primeiros princípios, analisamos as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de um nanofio linear de ferro dimerizado e encapsulado por nanotubos de carbono (8,0), (9,0), (6,6) e (7,7). Estes foram submetidos a um achatamento radial e, em seguida, aos processos de hidrogenação e oxigenação.

Para os sistemas perfeitos observou-se que, independentemente do diâmetro do CNT, o nanofio permaneceu alinhado e dimerizado. Com o achatamento os átomos do nanofio deixaram o alinhamento e formaram uma estrutura em “*zigzag*”, houve a formação de ligações Fe-C e a dimerização aplicada ao nanofio não provocou alterações consideráveis nas distâncias entre o átomo de ferro e seus vizinhos após o achatamento. Além disso, percebeu-se que o momento magnético reduz e a transferência de carga do fio para o tubo aumenta quando achatado e que os sistemas achatados são mais estáveis energeticamente que os sistemas normais por $1,4 \text{ eV}$ para os *zigzags* e $0,23 \text{ eV}$ para os *armchairs*.

Com a presença dos hidrogênios e oxigênios nas extremidades laterais dos CNTs *zigzags* achatados os sistemas mantiveram-se achatados, não ocorreu alteração no formato do nanofio e os planos paralelos ao eixo do tubo assumiram uma forma mais curva. Para os CNTs *armchair* achatados e preenchidos com fio de ferro, a hidrogenação e a oxigenação possibilitaram a produção espontânea de duas nanofitas *zigzags* formadas com hidrogênios nas bordas e duas GNRs com oxigênios nas bordas. As nanofitas obtidas são intercaladas por nanofio de ferro. Observou-se que o sistema hidrogenado que possui as nanofitas mais curtas possuem caráter metálico, enquanto que o sistema hidrogenado formado pelas nanofitas mais largas possui caráter semicondutor com um gap indireto. Todas as GNRs oxigenadas possuem caráter metálico.

Estes resultados mostram um novo caminho para a obtenção de nanofitas de carbono

com tamanhos diferentes. Além de dar a opção de escolher os possíveis átomos que irão compor as bordas, hidrogênios ou oxigênios.

5 Perspectivas

Aqui mostraremos alguns trabalhos, já em andamento e que ainda terão início, que tiveram como origem as ideias que surgiram dos resultados obtidos para os sistemas estudados nesta tese. Atualmente estamos realizando cálculos com nanofio de ferro, níquel e cobalto unidimensionais encapsulados por nanotubos de nitreto de boro (BNNTs). Estes cálculos estão sendo realizados variando gradativamente o grau de achatamento η de 0,00 a 0,70. Os nanotubos utilizados para realizar este estudo foram os BNNTs (8,0), (9,0), (6,6) e (7,7). Alguns resultados já foram analisados, porém a maioria dos cálculos ainda estão em andamento. O objetivo é desenvolver um novo método para a obtenção de nanofitas de nitreto de boro. Outro trabalho envolve o estudo das propriedades de aglomerados de ferro, níquel e cobalto encapsulado por CNTs e BNNTs e compará-las com os resultados obtidos nesta tese.

Referências Bibliográficas

- [1] Grupo ETC. Nanotecnologia os riscos da tecnologia do futuro: saiba sobre produtos invisíveis que já estão no nosso dia-a-dia e o seu impacto na alimentação e na agricultura. LePM, Porto Alegre, 2005.
- [2] J.C. Kotz, P.M. Treichel, J. Townsend, D. Treichel. Chemistry e Chemical Reactivity. 3 ed. Saunders College Publishing, Orlando, 1998.
- [3] H.W. Kroto, J. R. Healt, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E, Smalley. C60: Buckminsterfullerene, *Nature*, 318(6042):162 (1985).
- [4] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348):56 (1991).
- [5] S. Iijima and T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363(6430):603 (1993).
- [6] 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).
- [7] N. Hamanda, S. Sawada, A. Oshiyama. New one-dimensional conductors - graphitic microtubules. *Physical Review Letters*, 68(10):1579 (1992).
- [8] R. Saito, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus. Physical Properties of Carbon Nanotubes. Imperial College Press, London, 1998.
- [9] K.S. Novoselov, A. K. Geim, A.K. Morozov, D. Jling, S. V. Dubonos, I.V. Grigorieva, Y. Zhang and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666 (2004).

- [10] L.G. Cançado, M.A. Pimenta, B.R.A. Neves, G.M. Ribeiro, T. Enoki, Y. Kobayashi, K. Takei, K. Fukui, M.S. Dresselhaus, R. Saito and A. Jorio. Anisotropy of the Raman spectra of nanographite ribbons. *Physical Review Letters*, 93(4):47403 (2004).
- [11] Z. F. Zhong, H. L. Shen, R. X. Cao, L. Sun, K. P. Li, X. R. Wang and H. F. Ding. Width dependent edge distribution of graphene nanoribbons unzipped from multiwall carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics*, 113(17):174307 (2013).
- [12] EZAWA, M. Peculiar width dependence of the electronic properties of carbon nanoribbons. *Physical Review B*, 73(4):045432 (2006).
- [13] 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).
- [14] 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).
- [15] 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).
- [16] P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, A. Garcia, J. Junquera, R. M. Martin and J. D. Gale. User's Guide SIESTA 2.0.2, Madri, Espanha (2012).
- [17] Leonard I, Schiff. Quantum Mechanics. 3^a ed. McGraw-Hill, Singapore, 1968.
- [18] M. Born, J.R. Oppenheimer, Leonard, Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(3B) (1927).
- [19] J.D. M. Vianna, A. Fazzio, S. Canuto. Teoria Quântica de moléculas e Sólidos: simulação computacional. Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [20] Richard M. Martin, Electronic Structure: basic theory and practical methods. Cambridge University Press, Cambridge, 2004.

- [21] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B):B864 (1964).
- [22] Nelson H. Morgon e Rogério Custodio. Teoria do funcional da densidade. *Química Nova*, 18(44) (1995).
- [23] W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):1133 (1965).
- [24] N. H. Morgon, K. COUTINHO. Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular. Livraria da Física, São Paulo, 2007.
- [25] K. Capelle. A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, 36(4A):1318 (2006).
- [26] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865, (1996).
- [27] G. P. Kerker. Non-singular atomic pseudopotentials for solid-state applications. *J. Phys. C: Solid State Physics*, 13(9):L189 (1980).
- [28] G. B. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schlüter. Pseudopotentials that work - from H to Pu. *Physical Review B*, 26(8):4199 (1982).
- [29] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B* 43(3):1993 (1991).
- [30] L. Kleinman, D.M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48(20):1425 (1982)
- [31] 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).
- [32] M. V. Fernandes-Serra, J. Junquera, C. Jelsch, C. Lecomte and E. Artacho. Electron density in the peptide bonds of crambin. *Solid State Communications*. 116(7):395 (2000).

- [33] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón and A. Garcia. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. *Phys. Stat. Sol. (B)*, 215(1):809 (1999).
- [34] 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).
- [35] 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).
- [36] 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).
- [37] Y. Xie, J.M. Zhang and Y.P. Huo. Structural, electronic and magnetic properties of hcp Fe, Co and Ni nanowires encapsulated in zigzag carbon nanotubes. *Eur. Phys. J. B*, 81(4):459 (2011).
- [38] Chulsu Jo and Jae Il Lee. Magnetism of Fe, Co, and Ni nanowires encapsulated in carbon nanotubes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(23):3256 (2008).
- [39] Eduardo M. Diniz, Ricardo W. Nunes, Hélio Chacham and Mário S. C. Mazzoni. Bistability, softening, and quenching of magnetic moments in Ni-filled carbon nanotubes. *Phys. Review B* 81(15):153413 (2010).
- [40] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12):5188 (1976).
- [41] 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).
- [42] 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).

- [43] 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).
- [44] 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).
- [45] R. S. Mulliken. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. *Journal of Chemical Physics*, 23(10):1833 (1955).
- [46] F. Cataldo, G. Compagnini, G. Patane, O. Ursini, G. Angelini, P.R. Ribic, G. Margaritondo, A. Gricenti, G. Palleschi and F. Valentini. Graphene nanoribbons produced by the oxidative unzipping of single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 48(91):2596 (2010).
- [47] A.V. Talyzin, S. Luzan, I.V. Anoshkin, A.G. Nasibulin, H. Jiang, E.I. Kauppinen, V.M. Mikoushkin, V.V. Shnitov, D.E. Marchenko and D. Noréus. Hydrogenation, purification, and unzipping of carbon nanotubes by reaction with molecular hydrogen: road to graphane nanoribbons. *ACS Nano*, 5(6):5132 (2011).
- [48] T.P. Kaloni, M. Upadhyay, U. Schwingenschlögl. Induced magnetism in transition metal intercalated graphitic systems. *Journal of Materials Chemistry*, 21(46):18681 (2011).
- [49] Takazumi Kawai, Yoshiyuki Miyamoto. Chirality-dependent C-C bond breaking of carbon nanotubes by cyclo-addition of oxygen molecule. *Chemical Physics Letters*, 453(4):256 (2008).
- [50] J. Bai and J. Huang. Rational fabrication of graphene nanoribbons using a nanowire etch mask. *Nano Letters*, 9(5):2083 (2009).
- [51] M.T. Martínez, M.A. Callejas, A.M. Benito, M. Cochet, T. Seeger, A. Ansón, J. Schreiber, C. Gordon, C. Marhic, O. Chauvet, W.K. Maser. Modifications of single-wall

- carbon nanotubes upon oxidative purification treatments. *Nanotechnology*, 14(7):691 (2003).
- [52] Lee, G. and Cho, K. Electronic structures of zigzag graphene nanoribbons with edge hydrogenation and oxidation. *Physical Review B*, 79(16):165440 (2009).

I Anexo

Graphene nanoribbons production from flat carbon nanotubes

W. S. Melo, S. Guerini, and E. M. Diniz^{a)}

Departamento de Física, Universidade Federal do Maranhão, São Luís - MA 65080-805, Brazil

(Received 1 June 2015; accepted 24 October 2015; published online 9 November 2015)

Graphene nanoribbons are of great interest for pure and applied sciences due to their unique properties which depend on the nanoribbon edges, as, for example, energy gap and antiferromagnetic coupling. Nevertheless, the synthesis of nanoribbons with well-defined edges remains a challenge. To collaborate with this subject, here we propose a new route for the production of graphene nanoribbons from flat carbon nanotubes filled with a one-dimensional chain of Fe atoms by first principles calculations based on density functional theory. Our results show that Fe-filled flat carbon nanotubes are energetically more stable than non flattened geometries. Also we find that by hydrogenation or oxygenation of the most curved region of the Fe-filled flat armchair carbon nanotube, it occurred a spontaneous production of zigzag graphene nanoribbons which have metallic or semiconducting behavior depending on the edge and size of the graphene nanoribbon. Such findings can be used to create a new method of synthesis of regular-edge carbon nanoribbons.

© 2015 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4935267>]

I. INTRODUCTION

After the first identification of carbon nanotubes (CNTs) in 1991,¹ a huge number of researches were realized with such nanomaterial to obtain possible applications in industry. Today, the technology involving CNTs is a robust research field and relatively well established. In 2004, the synthesis of graphene by Novoselov *et al.*² promoted a new wave in nanotechnology and graphene became more important than carbon nanotubes. Today, graphene nanoribbons (GNRs) are the one of the most promising nanomaterials, where their main applications rely on nanosized circuitry due to their remarkable properties, as antiferromagnetic coupling between opposite edges in zigzag GNRs (Ref. 3) or the energy gap being inversely proportional to the nanoribbon width.⁴⁻⁸ As such properties depend on the regularity of the edge, an experimental method that produces well-defined GNRs is highly desirable, but it is still a challenge to synthesize a GNR with regular edges.

On the other hand, the controlled synthesis of CNTs is easier than many experimental methods of GNRs production.^{9,10} Also, decoration or filling of CNTs is not an issue, and, in particular, the interior of a CNT can be filled with a lot of elements, including magnetic ones, as Fe, Co, or Ni, causing changes in electronic and magnetic properties of carbon nanotubes.^{11,12} Also, mechanical manipulations of CNTs are very common, as, for example, radial pressure in order to change their electronic properties.¹³ Such radial pressure produces stable flat CNTs that are analogues to GNRs,⁹ but it is required very large CNTs, as the armchair (29,29), to guarantee structural stability.¹⁴ When filling and radial pressure are combined, it was predicted that a metastable geometry is obtained with an elliptical cross section for the filled CNT,¹¹ where it could be done in narrow CNTs.^{15,16} Based on such findings, here we propose the

production of regular-edge GNRs from flat carbon nanotubes filled with linear chains of atoms from first principles calculations. The investigated systems were (8,0), (9,0), (6,6), and (7,7) carbon nanotubes filled with Fe nanowires. Such CNTs have diameters that permit encapsulation of linear chains of atoms.^{15,16} As hydrogenation or oxygenation can be used to open CNTs,^{17,18} we bound H or O atoms at the most curved part of the flat CNT. This procedure produced two GNRs with regular edges for each carbon nanotube.

II. METHODS

All first principles calculations were based on density functional theory^{19,20} and performed by the SIESTA (Ref. 21) code which uses a LCAO basis set and norm-conserving pseudopotentials.^{22,23} Double- ζ plus polarization basis set was employed in all spin polarized calculations. For the exchange-correlation potential, we employed the PBE (Ref. 24) parameterization for the generalized gradient approximation. Monkhorst-Pack scheme²⁵ was used to sort the 50 k -points of the 1D first Brillouin zone. Geometry optimization was achieved when the maximum atomic force was less than 0.02 eV/Å.

A linear dimerized chain of iron atoms is predicted to be energetically more stable than a regular-spaced one.²⁶ Such linear dimerized chain has a lattice parameter of 4.6 Å with a basis of two iron atoms. In order to reduce stretching effects due to the commensurability, the CNT filling was performed by adjusting the number of unit cells for each CNT with the lattice parameter of the linear iron chain. As the lattice parameter of the zigzag (armchair) CNT is 4.25 Å (2.48 Å), we left one unit cell for the zigzag CNT and duplicate the unit cell of the armchair one. The difference in lattice parameters of the CNT and the linear chain represents a stretching of less than 10% in both cases.

The flattening was performed according to previous studies,^{11,13} where it simulates an atomic force microscope probe pressing the CNT wall. Experimental evidences²⁷

^{a)}Electronic mail: eduardo.diniz@ufma.br

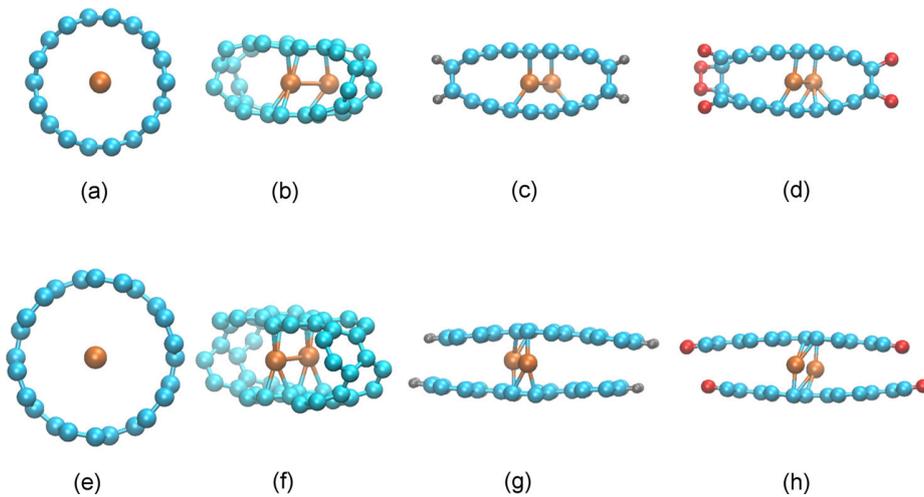


FIG. 1. Optimized geometries for Fe-filled (a)–(d) regular, flat, hydrogenated and oxygenated (9,0) CNT and (e)–(h) the same sequence for Fe-filled (6,6) CNT.

corroborate such model. The degree of flattening is characterized by the parameter $\eta = 1 - d/D$, where D is the CNT diameter and d is the distance between parallel plans of atoms formed during the flattening.¹¹ As metastable flat geometries can be achieved for $\eta > 30\%$,¹¹ we applied a degree of 50% of flattening for (8,0), (9,0), and (6,6) Fe-filled carbon nanotubes and a degree of 70% for the (7,7) CNT due to its greater diameter. After this, we performed a fully geometry optimization, whose results are described in Section III.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

Optimized geometries of some structures are shown in Figure 1, where in Figures 1(a) and 1(e), we see a tube axis view of Fe-filled (9,0) and (6,6) regular CNTs, respectively. A perspective view of optimized flat geometries of such Fe-filled CNTs is shown in Figures 1(b) and 1(f), respectively. By comparing total energies, Fe-filled flat CNTs are more stable than those ones with circular profile, where the average energy difference is 1.4 eV (0.23 eV) for zigzag (armchair) CNTs. Based on this finding, we claim that the Fe nanowire stabilizes small-diameter flat CNTs due to chemical bonds among Fe and C atoms, which lower the total energy despite its increase associated with the flattening.¹¹ Also, the linear Fe chain is no longer preferred for flat CNT, where a small zigzag is predicted. This is in accordance with previous calculations.²⁶

Hydrogenation and oxygenation of Fe-filled flat CNTs were performed by bonding H or O atoms at the most curved region of the carbon nanotube. Figures 1(c) and 1(d) show optimized geometries for hydrogenation and oxygenation of Fe-filled flat (9,0) CNT, while Figures 1(g) and 1(h) show the equivalent for the (6,6) CNT. The remaining systems are very similar and were not exhibited here. Our calculations show that for Fe-filled armchair CNTs, hydrogenation or oxygenation creates a spontaneous, i.e., without energy barrier, process of formation of two narrow GNRs with zigzag edges. Based on this finding, we suggest that stable Fe-filled flat armchair carbon nanotubes put in a H-rich or O-rich atmosphere would spontaneously produce two narrow zigzag GNRs. This kind of nanoribbon has opposite edges aligned antiferromagnetically or ferromagnetically and can be conducting or semiconducting.²⁸ The subsequent isolation of

such GNRs would be done by brief sonification.²⁹ For Fe-filled flat zigzag CNTs, neither the hydrogenation nor the oxygenation was capable to break C-C bonds to produce GNRs, which means that there must exist an energy barrier between the Fe-filled hydrogenated/oxygenated flat zigzag CNT configuration (Figures 1(c) and 1(d)) and two armchair GNRs separated by an iron nanowire. Once this energy barrier is reached, our calculations show that two armchair GNRs with H (O) atoms at the edges separated by an iron nanowire are 0.6 eV (5.0 eV) more stable than a Fe-filled hydrogenated (oxygenated) flat zigzag CNT.

From Mulliken population analysis,³⁰ our calculations show that charge transfers (Δq) always occur from the nanowire to carbon atoms. The values of Δq are very close for Fe-filled regular CNTs and they are independent on the nanotube diameter or chirality, as shown in Table I, where the average charge transfer is 0.20 $|e|$. This same table also shows that for Fe-filled flat CNTs, the charge transfer decreases as the diameter of the original nanotube increases. Magnetic moments of Fe-filled regular or flat CNTs are formed essentially from the nanowire and their values decrease as the nanotube diameter increases, as shown in Table I. Also, one can note that flattening reduces the magnetic moment (μ) in at least 23%, which is the same behavior predicted for Ni wires.¹¹ Such changes in electronic and magnetic properties can be used to identify Fe-filled flat CNTs.

The presence of the nanowire causes a significant buckling in nanoribbons due to repulsion between the Fe and C

TABLE I. Charge transfers (Δq) and magnetic moments (μ) of investigated systems. Numbers in bold refer to zigzag graphene nanoribbons spontaneously formed.

		(8,0)	(9,0)	(6,6)	(7,7)
Δq ($ e $)	Regular	0.24	0.15	0.20	0.20
	Flat	0.59	0.58	0.45	0.33
	Hydrogenated	0.47	0.48	0.40	0.35
	Oxygenated	0.43	0.47	0.46	0.44
μ (μ_B)	Regular	7.02	6.97	7.15	7.14
	Flat	5.35	5.31	5.12	5.01
	Hydrogenated	4.85	4.76	4.48	4.76
	Oxygenated	4.68	4.94	5.37	5.18

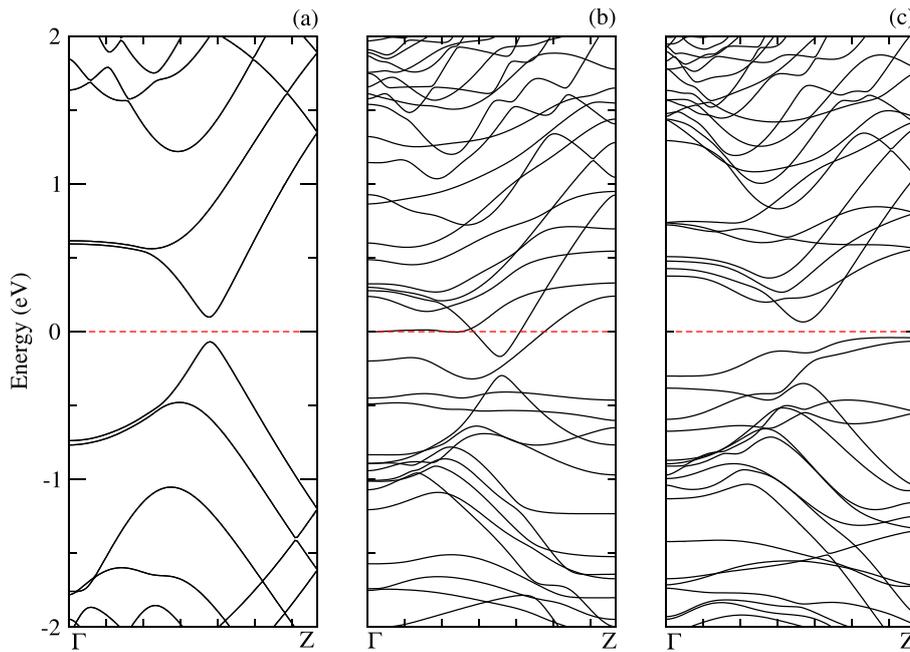


FIG. 2. Band structure of (a) two hydrogenated graphene nanoribbons, (b) the spontaneous system formed from Fe-filled hydrogenated flat (6,6) CNT, and (c) the spontaneous system formed from Fe-filled hydrogenated flat (7,7) CNT. In all figures, the Fermi level is at 0 eV.

atoms with values between 0.33 \AA and 0.80 \AA for GNRs. Such buckling values remain in the range obtained for silicene and germanene sheets^{31,32} and a C-C bond length ranged from 1.43 \AA to 1.46 \AA is in agreement with results obtained for graphene.³³ Our calculations revealed that the values of the magnetic moment of GNRs are between $4.48 \mu_B$ and $5.37 \mu_B$, as shown in Table I, which are also in agreement with previous results obtained for graphene.³³ Since the unit cell has two Fe atoms, our results are in agreement with those ones obtained for graphene and silicene which have a single Fe atom in the unit cell.

Zigzag GNRs have similar values of charge transfers compared to their precursors: Fe-filled flat armchair CNTs, as shown in Table I, where the greatest difference is no more

than $0.11 |e|$. A comparison between magnetic moments of Fe-filled flat armchair CNTs with correspondent generated zigzag GNRs shows that when the edge has H atoms, μ is smaller, and when the nanoribbon edge has O atoms, the magnetic moment is slight greater (see Table I). For Fe-filled hydrogenated/oxygenated zigzag CNTs, Table I shows that all charge transfers have similar values and all being smaller than respective Fe-filled flat CNTs before hydrogenation or oxygenation. Table I also shows a reduction of 10% in average from Fe-filled flat zigzag CNTs when such systems are hydrogenated or oxygenated. Such findings predict that techniques which depend on the electronic structure of the outside part of the system would not be useful to identify hydrogenation nor oxygenation and as there exists a new

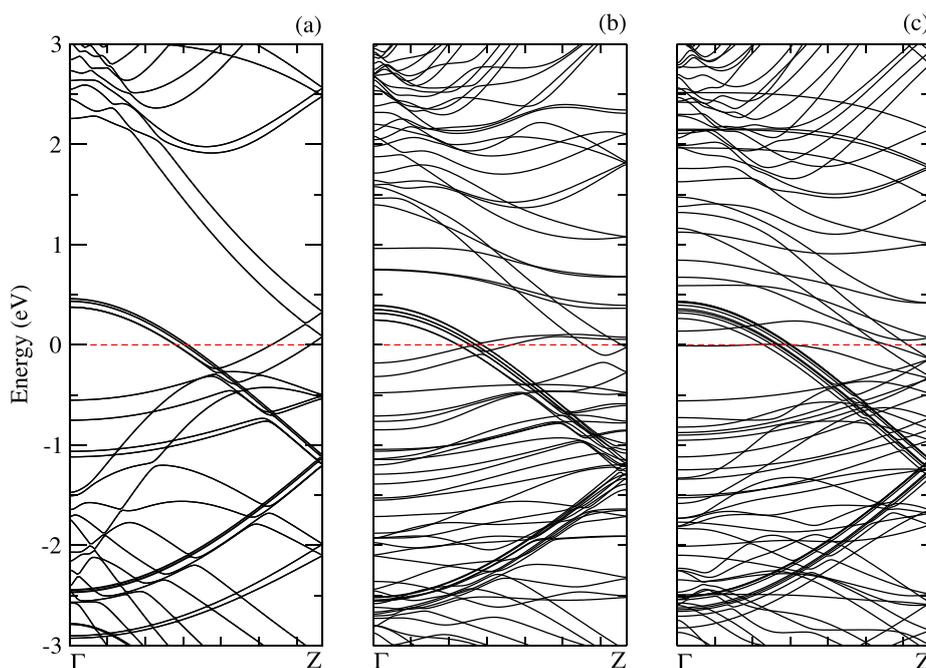


FIG. 3. Band structure of (a) two oxygenated graphene nanoribbons, (b) the spontaneous system formed from Fe-filled oxygenated flat (6,6) CNT, and (c) the spontaneous system formed from Fe-filled oxygenated flat (7,7) CNT. In all figures, the Fermi level is at 0 eV.

reduction of magnetic moments, this observable would be a better identifier of successful hydrogenation or oxygenation.

Free-standing zigzag GNRs with H atoms in their edges are semiconductors, as shown in Figure 2(a). Once nanoribbons produced according with the procedure suggested here are separated by a Fe nanowire, the band structure of the system is changed. Figures 2(b) and 2(c) show the band structure for the GNRs produced from Fe-filled flat (6,6) and (7,7) CNTs, respectively. The nanowire caused a metallization of the narrower nanoribbon, as verified by Figure 2(b) but the system remains semiconductor for the larger nanoribbon, with an energy gap reduction from 0.18 eV (without nanowire) to 0.11 eV in an indirect energy gap. The difference in conduction of such systems relies only on the nanowire geometry, which is different in each case. This change in the band structure is due to the Fe nanowire, which has a large hybridization with nanoribbons states.³³ Once the Fe chain is removed, both pairs of GNRs exhibit the conventional band structure.

When we perform an oxygenation of the Fe-filled flat armchair CNT, the resulting GNRs are metallic, independent on the precursor CNT, in accordance with previous calculations.³⁴ Figure 3(a) shows the band structure of two parallel GNRs with oxygenated edges, while Figures 3(b) and 3(c) show the band structure for the resulting system shown in Figure 1(h) and a similar structure for a precursor (7,7) CNT. According to our calculations, all atoms contribute to the metallic behavior.

As one can see in Figures 3(b) and 3(c), the Fe nanowire introduces new states near the original Fermi level of the bare parallel GNRs. As before, for the hydrogenation process, once the nanowire is removed, the band structure exhibits a similar form shown in Figure 3(a).

Structural differences of relaxed nanowires (linearity vs zigzag and regular-spacing vs dimerization) generate different contributions to the band structures in each system.

IV. CONCLUSIONS

A new procedure of graphene nanoribbons production has been suggested here based on first-principles calculations. Such procedure permits the spontaneous formation of two narrow graphene nanoribbons from hydrogenation or oxygenation of stable Fe-filled flat carbon nanotubes. Moreover, we detected small charge transfers from nanowire to carbon atoms and an average reduction (increasing) of 9% (4%) in magnetic moments of the produced hydrogenated (oxygenated) graphene nanoribbons, whose relative measurement would be used as indirect identification of successful production of very narrow graphene nanoribbons.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão

(FAPEMA) and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) by the financial supporting.

- ¹S. Iijima, *Nature* **354**(6348), 56 (1991).
- ²K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**(5696), 666 (2004).
- ³Y. W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Nature* **444**(7117), 347 (2006).
- ⁴V. Barone, O. Hod, and G. E. Scuseria, *Nano Lett.* **6**(12), 2748 (2006).
- ⁵Y. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **97**(21), 216803 (2006).
- ⁶M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **98**(20), 206805 (2007).
- ⁷Z. F. Wang, Q. Li, H. Zheng, H. Ren, H. Su, Q. W. Shi, and J. Chen, *Phys. Rev. B* **75**(11), 113406 (2007).
- ⁸J. Jung, T. Pereg-Barnea, and A. H. MacDonald, *Phys. Rev. Lett.* **102**(22), 227205 (2009).
- ⁹D. H. Choi, Q. Wang, Y. Azuma, Y. Majima, J. H. Warner, Y. Miyata, H. Shinohara, and R. Kitaura, *Sci. Rep.* **3**(1617), 1617 (2013).
- ¹⁰W. Yoon, Y. Lee, H. Jang, M. Jang, J. S. Kim, H. S. Lee, S. Im, D. W. Boo, J. Park, and S. Y. Ju, *Carbon* **81**, 629 (2015).
- ¹¹E. M. Diniz, R. W. Nunes, H. Chacham, and M. S. C. Mazzoni, *Phys. Rev. B* **81**(15), 153413 (2010).
- ¹²Y. Xie, J. M. Zhang, and Y. P. Huo, *Eur. Phys. J. B: Condens. Matter Phys.* **81**(4), 459 (2011).
- ¹³M. S. C. Mazzoni and H. Chacham, *Appl. Phys. Lett.* **76**(12), 1561 (2000).
- ¹⁴C. Zhang, K. Bets, S. S. Lee, Z. Sun, F. Mirri, V. L. Colvin, B. I. Yakobson, J. M. Tour, and R. H. Hauge, *ACS Nano* **6**(7), 6023 (2012).
- ¹⁵H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, D. Shimamoto, M. Endo, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus, *Nano Lett.* **8**(1), 237 (2008).
- ¹⁶V. Meunier, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, D. Shimamoto, H. Terrones, M. S. Dresselhaus, M. Terrones, M. Endo, and B. G. Sumpter, *Nano Lett.* **9**(4), 1487 (2009).
- ¹⁷F. Cataldo, G. Compagnini, G. Patané, O. Ursini, G. Angelini, P. R. Ribic, G. Margaritondo, A. Cricenti, G. Palleschi, and F. Valentini, *Carbon* **48**(9), 2596 (2010).
- ¹⁸A. V. Talyzin, S. Luzan, I. V. Anoshkin, A. G. Nasibulin, H. Jiang, E. I. Kauppinen, V. M. Mikoushkin, V. V. Shnitov, D. E. Marchenko, and D. Noréus, *ACS Nano* **5**(6), 5132 (2011).
- ¹⁹P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**(3B), B864 (1964).
- ²⁰W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**(4A), A1133 (1965).
- ²¹J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**(11), 2745 (2002).
- ²²N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**(3), 1993 (1991).
- ²³L. Kleinman and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**(20), 1425 (1982).
- ²⁴J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**(18), 3865 (1996).
- ²⁵H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**(12), 5188 (1976).
- ²⁶C. Ataca, S. Cahangirov, E. Durgun, Y.-R. Jang, and S. Ciraci, *Phys. Rev. B* **77**(21), 214413 (2008).
- ²⁷A. P. M. Barboza, A. P. Gomes, B. S. Archanjo, P. T. Araujo, A. Jorio, A. S. Ferlauto, M. S. C. Mazzoni, H. Chacham, and B. R. A. Neves, *Phys. Rev. Lett.* **100**(25), 256804 (2008).
- ²⁸H. Lee, Y. W. Son, N. Park, S. Han, and J. Yu, *Phys. Rev. B* **72**(17), 174431 (2005).
- ²⁹J. Bai, X. Duan, and Y. Huang, *Nano Lett.* **9**(5), 2083 (2009).
- ³⁰R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**(10), 1833 (1955).
- ³¹T. P. Kaloni, N. Singh, and U. Schwingenschlögl, *Phys. Rev. B* **89**(3), 035409 (2014).
- ³²T. P. Kaloni, G. Schreckenbach, and M. S. Freund, *J. Phys. Chem. C* **118**(40), 23361 (2014).
- ³³T. P. Kaloni, M. Upadhyay Kahaly, and U. Schwingenschlögl, *J. Mater. Chem.* **21**(46), 18681 (2011).
- ³⁴G. Lee and K. Cho, *Phys. Rev. B* **79**(16), 165440 (2009).