

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Andrew de Jesus Anchieta da Silva**

**Interação de nanotubo de nitreto de gálio com  
poluentes atmosféricos: um estudo de  
primeiros princípios**

São Luís-MA, Brasil

2019

Andrew de Jesus Anchieta da Silva

**Interação de nanotubo de nitreto de gálio com  
poluentes atmosféricos: um estudo de  
primeiros princípios**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Física da Universidade Federal do Maranhão como  
requisito para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientadora: Silvete Coradi Guerini

São Luís-MA, Brasil

2019

Silva, Andrew de Jesus Anchieta da.

Interação de nanotubo de nitreto de gálio com poluentes atmosféricos : um estudo de primeiros princípios / Andrew de Jesus Anchieta da Silva. - 2019.

54 f.

Orientador(a): Silvete Coradi Guerini.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Física/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís - Ma, 2019.

1. Adsorção. 2. DFT. 3. Nanotubo de nitreto de gálio. I. Guerini, Silvete Coradi. II. Título.

Andrew de Jesus Anchieta da Silva

# Interação de nanotubo de nitreto de gálio com poluentes atmosféricos: um estudo de primeiros princípios

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como requisito para obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em    /    /

Banca examinadora

---

Profa. Dra. Silvete Coradi Guerini (orientadora)  
Universidade Federal do Maranhão

---

Prof. Dr. Eduardo Moraes Diniz  
Universidade Federal do Maranhão

---

Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos  
Universidade Federal do Maranhão

Ao Senhor pela misericórdia exercida eternamente.

# Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, ao Criador de todas as coisas, Ele sustém a todos e é a fonte de tudo que é bom neste mundo.

Aos meus pais, Auxiliadora e José, pelo apoio e incentivo desde o início da jornada acadêmica, principalmente a minha mãe, por toda ajuda e esforço para conquistar meus objetivos.

Aos meus irmãos Erikson e Priscila por participarem dessa trajetória acadêmica.

Aos membros da Igreja Adventista do Sétimo Dia do bairro Vila Lobão, irmãos que muito me ajudam no dia-a-dia.

A minha orientadora, professora Silvete Guerini, pelo ensino, pela dedicação, pelo incentivo, pela força de vontade para que esse momento se realizasse e pela valorosa amizade.

A minha amada avó Antoninha que hoje descansa no Senhor.

A minha namorada, Thalita Maria, pela companhia valorosa, pela ajuda, pela compreensão nos tempos difíceis, pelo apoio espiritual e por alegrar os meus dias.

Aos meus amigos do laboratório de simulação (LSIM), Leandro, Shuanne, Hérisson, David, Caio e Giovando, pelo companheirismo, estudos em grupo e ajuda nos trabalhos acadêmicos. Aos meus amigos da turma de mestrado Ana Ruth, Pedro Diego, João Luís, Railson, Wellington e Daniel pela amizade que é de muita importância. Aos meus amados amigos que encontrei no curso de Física: Ezequiel, Águida, Lucas Cunha, Carleane, Rivangélio, Francisco Chagas, Thauany, Paula, Erika, João Alfieres, Marcos Lima, Francinaldo e Ethe.

Aos meus professores, por todo o conhecimento compartilhado. Em especial, ao professor Gabriel Mendes, Eduardo Diniz, Carlos Alberto Feitosa, Rodolfo Casana e Edilberto Oliveira.

Ao Programa de Pós Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão.

Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD), da Unicamp-SP.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Fundação de Amparo à Pesquisa e Desenvolvimento Científico do Maranhão (FAPEMA) pelo apoio financeiro.

*“Porque Deus enviou o seu Filho ao mundo, não para que condenasse o mundo, mas para que o mundo fosse salvo por ele.”*

João 3:17

## Resumo

Neste trabalho foi estudado a interação do nanotubo de nitreto de gálio com poluentes atmosféricos comumente encontrados no ambiente de cidades industrializadas, tais como  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_2$ , em diferentes configurações. Para estes estudos foi utilizado o nanotubo de camada simples de nitreto de gálio (10,0) (GaNNT). A análise foi feita via teoria do funcional da densidade implementada no programa computacional Siesta. A análise dos resultados mostram que os poluentes atmosféricos alteram propriedades dos nanotubos quando ambos interagem. A análise da estabilidade mostra que as configurações mais estáveis são aquelas em que a adsorção ocorre através de um processo químico. No caso da molécula de  $\text{NO}_2$ , na configuração mais estável, o sistema ( $\text{NO}_2$  mais GaNNT) passa de semicondutor para metálico. Os outros sistemas permanecem semicondutores mas com redução do gap de energia. Em todas as configurações estudadas, tanto a molécula de  $\text{NO}_2$  quanto a de  $\text{SO}_2$  se comportam como aceitadoras de elétrons. Através deste estudo, nós inferimos que o nanotubo de nitreto de gálio pode ser usado como um sensor quando a adsorção ocorre via processo químico e como filtro quando o processo é físico.

**Palavras-chave:** DFT, nanotubo de nitreto de gálio,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , adsorção química, adsorção física.

## Abstract

In this work the interaction of the gallium nitride nanotube with atmospheric pollutants commonly found in the industrialized cities, such as  $\text{NO}_2$  and  $\text{SO}_2$ , in different configurations. For these studies, the single layer nanotube of gallium nitride (10.0) (GaNNT) was used. The analysis was done via density functional theory implemented in the Siesta computer program. The analysis of the results shows that the atmospheric pollutants alter properties of nanotubes when they both interact. Stability analysis shows that more stable configurations are those in which adsorption occurs through a chemical process. In the case of the  $\text{NO}_2$  molecule, in the most stable configuration, the system ( $\text{NO}_2$  plus GaNNT) goes from semiconductor to metallic. The other systems remain semiconductors but with energy gap reduction. In all of the configurations studied, both the  $\text{NO}_2$  molecule and the  $\text{SO}_2$  molecule behave as electron acceptors. Through this study, we infer that the gallium nitride nanotube can be used as a sensor when adsorption occurs via chemical process and as a filter when the process is physical. **Keywords:**DFT, gallium nitride nanotube,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , chemical adsorption, physical adsorption

# Lista de Figuras

2.1	<i>Representação da folha hexagonal de GaN. Enrolando-se a folha na direção de <math>C_h</math> forma-se um nanotubo de GaN. . . . .</i>	6
2.2	<i>Tipos de estrutura de nanotubo (a) armchair, (b) zigzag e (c) quirál. . . . .</i>	7
3.1	<i>Esquema do ciclo auto-consistente. . . . .</i>	15
4.1	<i>Esquema das configurações iniciais das moléculas <math>SO_2</math> e <math>NO_2</math> interagindo com GaNNT (10,0). . . . .</i>	22
4.2	<i>Esquema das configurações consideradas para a interação do <math>SO_2</math> com o GaNNT (10,0), sendo que (a) I - (d) I são as configurações iniciais, (a) II - (d) II são as configurações relaxadas e (a) III - (d) III as configurações relaxadas vista de frente. As espécies atômicas Ga, N, O e S são representadas pelas esferas rosa, cinza, vermelha e amarela, respectivamente. . . . .</i>	23
4.3	<i>Esquema das ligações mais relevantes referente a Figura 4.2 (a). . . . .</i>	24
4.4	<i>Estrutura de bandas para (P) GaNNT (10,0) puro e [(a), (b), (c), (d)] diferentes configurações do <math>SO_2</math> adsorvido no GaNNT (10,0), as quais correspondem as configurações mostradas na Figura 4.2 (a) II - (d) II, respectivamente. As linhas sólidas e pontilhadas representam o spin up e spin down, respectivamente. A energia de Fermi é representada pela linha pontilhada vermelha. . . . .</i>	27

4.5	<i>Em amarelo, isosuperfície (0,003 estados/Ry) para a densidade local de carga do GaNNT interagindo com a SO<sub>2</sub>. O plote refere-se a configuração eletrônica da Figura 4.4 (a) nas regiões entre (a) -6,11 eV a -5,94 eV (b) -3,70 eV a -3,00 eV. . . . .</i>	28
4.6	<i>Representação das configurações consideradas para a interação do NO<sub>2</sub> com o GaNNT (10,0), onde (a) I - (d) I são as configurações iniciais, (a) II - (d) II configurações relaxadas e (a) III - (d) III as configurações relaxadas vista de frente. As espécies atômicas Ga, N e O são representadas pelas esferas rosa, cinza e vermelha, respectivamente. . . . .</i>	30
4.7	<i>Esquema das distâncias mais relevantes referente a Figura 4.6 (a). . . . .</i>	30
4.8	<i>Estrutura de bandas para (P) GaNNT (10,0) puro e [(a), (b), (c), (d)] diferentes configurações do NO<sub>2</sub> adsorvido no GaNNT (10,0), as quais correspondem as configurações mostradas na Figura 4.6 (a) II - (d) II, respectivamente. As linhas sólidas e pontilhadas representam o spin up e spin down, respectivamente. A energia de Fermi é representada pela linha pontilhada vermelha. . . . .</i>	32
4.9	<i>Em amarelo, isosuperfície (0,005 estados/Ry) para a densidade de carga orbital do GaNNT interagindo com a NO<sub>2</sub>. O plote refere-se a configuração eletrônica da Figura 4.8 nas regiões (a) -5,36 eV a -5,34 eV, (b) -6,14 eV a -5,99 eV, (c) -3,72 eV a -2,98 eV. . . . .</i>	33

# Lista de Tabelas

- 4.1 *Energia de ligação ( $E_{lig}$ ) conforme 4.1, distância de ligação ( $D$ ), energia de gap ( $E_g$ ), transferência de carga (CT) e momento magnético ( $M$ ) calculadas para as diferentes configurações consideradas para o GaNNT (10,0) interagindo com a molécula  $SO_2$ , de acordo com as configurações mostradas na Figura 4.2. O sinal menos nos valores da transferência de carga indica que a molécula  $SO_2$  recebe elétrons. . . . . 25*
- 4.2 *Energia de ligação ( $E_{lig}$ ) conforme 4.1, distância de ligação ( $D$ ), energia de gap ( $E_g$ ), transferência de carga (CT) e momento magnético ( $M$ ) calculadas para as diferentes configurações consideradas para o GaNNT (10,0) interagindo com a molécula  $NO_2$ , de acordo com a Figura 4.2. O sinal menos nos valores da transferência de carga indica que a molécula  $NO_2$  recebe elétrons. 31*

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Nanotubos de Nitreto de Gálio</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Metodologia</b>	<b>10</b>
3.1	Equação de Schrödinger . . . . .	10
3.2	Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	12
3.3	Pseudopotenciais . . . . .	17
<b>4</b>	<b>Resultados e discussões</b>	<b>21</b>
4.1	SO <sub>2</sub> interagindo com o GaNNT . . . . .	23
4.2	NO <sub>2</sub> interagindo com o GaNNT . . . . .	29
<b>5</b>	<b>Conclusões e perspectivas</b>	<b>35</b>
	Referencias.....	<b>35</b>

# Capítulo 1

## Introdução

Nos últimos anos, observamos o avanço tecnológico em larga escala ao redor do mundo, porém a implementação desses avanços apesar dos benefícios tem também malefícios, dentre eles podemos citar a poluição atmosférica.

A poluição atmosférica tem aumentado devido o aumento de produção vários setores da indústria. Pode-se destacar, com base em estudos realizados em 2011 pela ONU que, a poluição atmosférica matou mais que HIV e malária juntas [1-2].

Dentre as mais variadas fontes de poluição, podemos ressaltar a contribuição de veículos automotores à combustão é uma das mais relevantes visto que na queima do combustível (diesel e gasolina) são liberadas várias substâncias nocivas à saúde. Segundo pesquisas, a frota de veículos tende a aumentar, conseqüentemente haverá um aumento na emissão de poluentes atmosféricos [3]. Dos muitos produtos oriundos da queima dos combustíveis, este trabalho focará no dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ).

O dióxido de enxofre  $\text{SO}_2$  quando está disperso na atmosfera gera reações químicas que são nocivas, o  $\text{SO}_2$  é um dos reagente que produzem a chuva ácida e posteriormente acidifica o ambiente, alterando assim o ciclo da natureza que por sua vez depende da filtragem de ar realizadas pelas árvores [4].

O  $\text{NO}_2$  é um produto secundário, oriundo da oxidação do óxido nítrico ( $\text{NO}$ ), é lipossolúvel e quando inalado causam problemas respiratórios como asfixia e edemas pulmonares, podendo causar a morte [5]. Por tais motivos,

o tratamento e controle de poluentes deve ser feito com materiais adequados para se garantir a menor exposição a essas substâncias.

O método mais comum para controle de poluentes é através da filtração do ar, onde substâncias porosas no filtro de ar retêm parte dos gases gerados na queima do combustível.

Para se potencializar a ação dos filtros nos carros, usam-se catalisadores (compostos por metais nobres) que ao interagirem com os gases provenientes da combustão produzem gases menos tóxicos ao ambiente.

A adsorção dos poluentes nas filtragens diminuem gradativamente o desempenho dos filtros, por esse motivo torna-se necessário a utilização de materiais com uma durabilidade maior dos que os já utilizados.

Uma possível solução para estes problemas é a utilização de materiais em escala nanométrica que podem apresentar propriedades muito diferentes que as apresentadas na forma de bulk. Na escala nano, os efeitos quânticos são predominantes e desta forma se faz necessários conhecer os processos químicos e físicos à nível atômico.

O carbono, devido a sua versalidade química, foi o primeiro elemento a ser estudado na escala nano. Dentre as formas nanométricas do carbono, os nanotubos foi os que tiveram maior destaque, por apresentarem propriedades eletrônicas (podem ser semicondutores ou metálicos, dependendo de sua quiralidade) e mecânica muito interessantes, por causa de sua dimensionalidade, estrutura e topologia [6]. Por ter uma grande área superficial, estudou-se a capacidade de adsorção dos nanotubos de carbono e verificou-se um potencial promissor para detecção e até remoção de moléculas tóxicas [7-9].

Então, a partir da descoberta dos nanotubos de carbono, houve uma grande procura por materiais que formam estruturas tubulares, entre eles podemos citar o nitreto de gálio (GaN). Os nanotubos de GaN, diferentemente dos nanotubos de carbono, são sempre semicondutores, com gap de energia de aproximadamente 3,4 eV [10]. O valor do gap aumenta conforme aumenta o diâmetro do nanotubo [11].

O GaN apresenta boa estabilidade térmica e mecânica, é sintetizado em

laboratório e diferente do carbono não é tóxico. Ele é muito utilizado na fabricação de lasers e LED's, são capazes de emitir luz azul, os dispositivos eletrônicos feitos a base de GaN em geral são menores do que dispositivos que usam outras espécies atômicas. Os estudos em nanoestruturas de GaN, em sua grande maioria estão focados em propriedades ópticas e eletrônicas [12-14].

Devido a propriedades apresentadas pelo GaN na forma de cristal, é esperado que os nanotubos de GaN (GaNNTs) apresentem propriedades mais relevantes, pois os GaNNTs possuem características óptica e eletrônicas importantes para a construção de dispositivos optoeletrônicos e eletrônicos na escala nano, uma vez que o GaN é capaz de emitir luz, no comprimento de onda do azul e ultravioleta, portanto úteis na fabricação de dispositivos leitores de Blu-ray.

Na literatura existem trabalhos, tanto teóricos como experimentais, mostrando a potencialidade dos GaNNTs de serem utilizados na eletrônica, fotônica e dispositivos optoeletrônicos [15-20]. Por outro lado, estudo mostrando a viabilidade de se usar os GaNNTs como sensores ou filtros é praticamente inexistente. Um estudo teórico recente mostra a potencialidade o uso do GaNNTs como um promissor sensor para poluentes atmosféricos [21].

Por tais motivos, este trabalho visa estudar a interação do nanotubo GaNNT com poluentes atmosféricos ( $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_2$ ). Analisaremos como esta interação afeta as propriedades do nanotubo, a fim de inferir a possibilidade do uso de GaNNTs na detecção e filtragem das moléculas poluentes.

Na capítulo 2 iremos apresentar o nanotubo GaNNT. A metodologia utilizada neste estudo será apresentada no capítulo 3. No capítulo 4, serão mostrados os principais resultados encontrados a partir da investigação das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas dos sistemas estudados. As conclusões será apresentada no capítulo 5.

## Capítulo 2

# Nanotubos de Nitreto de Gálio

O nitreto de gálio (GaN) é um composto formado pelo nitrogênio e o gálio em iguais proporções, não é encontrado na natureza e portanto é um composto sintético.

De maneira similar aos nanotubos de carbono, os nanotubos de GaN (GaNNT) podem ser descritos teoricamente como folhas do tipo grafeno constituídas de GaN na fase hexagonal, enroladas no formato de cilindros. Dependendo do número de folhas que são enroladas podemos ter nanotubos de GaN formados apenas por uma única folha ou camada (GaNSWNT's) ou com várias camadas (GaNMWNT's).

A folha do tipo grafeno de GaN é uma rede hexagonal bidimensional cujos vetores da base  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são relacionados com o parâmetro de rede  $\mathbf{a}$  e a distância entre os átomos de Ga e N por:  $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}d_{Ga-N}$ . Seguindo a notação do trabalho de Saito e colaboradores [22], a determinação da estrutura atômica dos nanotubos de GaNNTs estão associadas ao vetor quiral  $\vec{C}_h$ , sendo que esse vetor quiral é descrito em função dos índices quirais (n e m) e dos vetores unitários da rede hexagonal ( $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ ):

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (2.1)$$

O nanotubo de GaN é enrolado de maneira que haja coincidência de pontos cristalográficos e a direção do vetor quiral  $C_h$  é dado a partir do ângulo quiral  $\theta$ , definido entre o vetor da rede hexagonal  $\vec{a}_1$  e o vetor quiral  $\vec{C}_h$  como é

mostrado na Figura 2.1:

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h||a_1|} \quad (2.2)$$

O diâmetro do tubo  $d_t$  pode ser dado através da circunferência [22] :

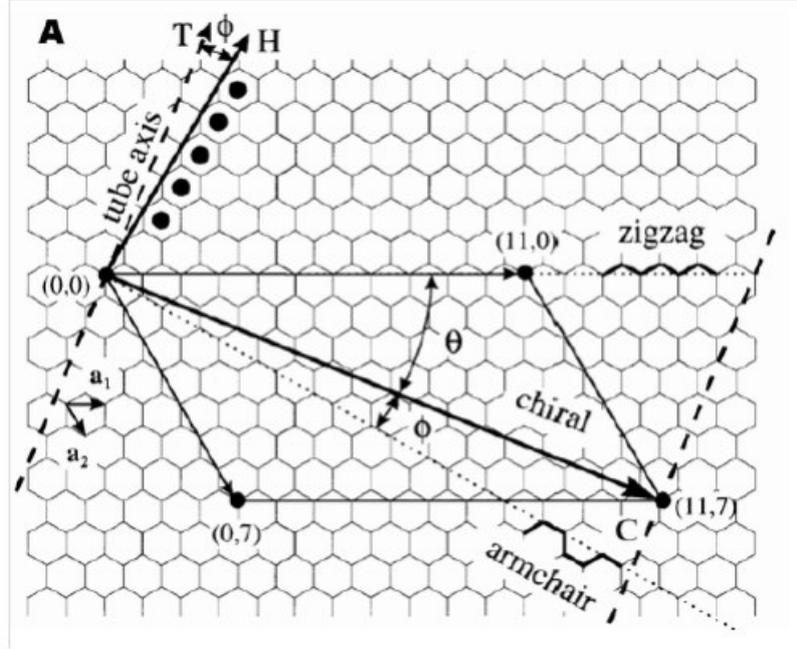


Figura 2.1: Representação da folha hexagonal de GaN. Enrolando-se a folha na direção de  $C_h$  forma-se um nanotubo de GaN.

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (2.3)$$

A direção do eixo do tubo é dada pelo vetor translação ( $\vec{T}$ ), este vetor também é descrito em função dos vetores primitivos de rede:

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \quad (2.4)$$

A maneira como é enrolada a folha hexagonal do GaN, irá definir o tipo de estrutura do nanotubo (Figura 2.2). O nanotubo é dito armchair quando  $\theta = 30^\circ$  e os índices quirais iguais, ou seja,  $(n, n)$  (Fig. 2.2 (a)). Quando  $\theta = 0^\circ$  e o segundo índice quiral é nulo  $(n, 0)$ , o nanotubo é dito zigzag (Fig. 2.2 (b)) e quando os índices quirais são diferentes e não-nulos, ou seja,  $(n, m)$  temos um nanotubo quiral (Fig. 2.2(c)).

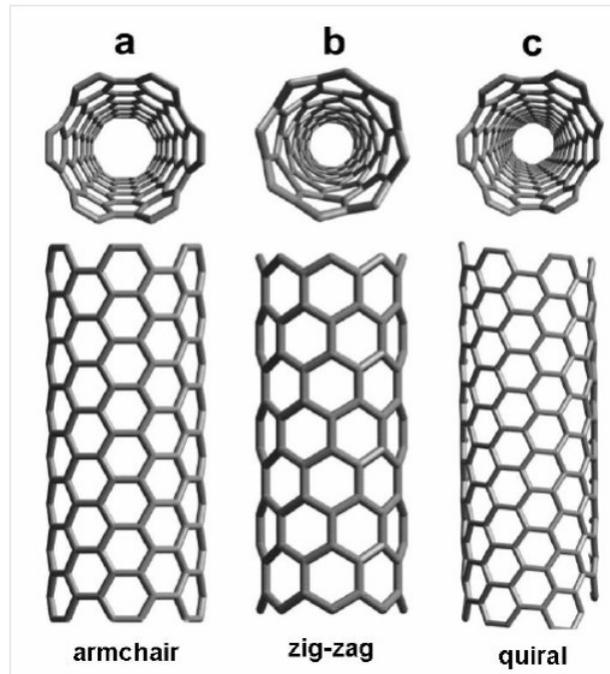


Figura 2.2: *Tipos de estrutura de nanotubo (a) armchair, (b) zigzag e (c) quiral.*

A maneira como se corta o plano hexagonal define a quiralidade do nanotubo, da Figura 2.1 observamos que se o plano é cortado na horizontal teremos um nanotubo zigzag e se for cortado na diagonal teremos um nanotubo armchair. Se o corte for em outro sentido, desprezando os dois primeiros mencionados temos um nanotubo quiral.

Então, para facilitar o entendimento da estrutura do GaNNT do ponto de vista teórico é tratado como uma folha hexagonal de GaN enrolada na forma de cilindro. Mas, na prática a síntese de nanotubos depende de técnicas específicas. Os GaNNT foram sintetizados pela primeira vez em 2003 por Goldberger e colaboradores [10], utilizando o método de deposição por camadas. Esse método constitui-se em criar camadas de nitreto de gálio sobre nanofios óxido de zinco (ZnO). A reação para deposição de GaN foi obtida através da reação entre o trimetil de gálio ( $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ) e a amônia ( $\text{NH}_3$ ) nesse método é usado um gás para transporte a base de nitrogênio, sendo que a temperatura utilizada é entre  $600^\circ\text{C}$  e  $700^\circ\text{C}$ , com isso o GaN vai crescendo em cima dos nanofios de ZnO na direção (110). Com o aquecimento do sistema e o

GaN já depositado, o passo seguinte é a remoção dos nanofios usando  $\text{NH}_3$  em alta temperatura, o GaN por ser termicamente mais resistente permanece enquanto o nanofio é evaporado, desse processo se obtém nanotubos puros. A estabilidade térmica do GaN foi estudada por Lee e colaboradores [23] e esta se mostrou ser independente do método de síntese ou separação do nitrato de gálio, a nanoestrutura não se deformou quando a mesma estava sob temperaturas acima dos  $500^\circ\text{C}$ .

Hemmingsson e colaboradores sintetizaram nanoestruturas de GaN usando o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro como substrato e revestido de ouro. O  $\text{NH}_3(\text{g})$  serviu como transporte para o cloreto de gálio ( $\text{GaCl}$ ), na reação se produzia várias nanoestruturas que poderiam variar de pontos quânticos até nanotubos, a forma e a densidade das nanoestruturas era dependente da pressão parcial de  $\text{GaCl}$ . Neste trabalho verificou-se que o gap varia de acordo com a estrutura que o GaN assume [24].

Os primeiros nanotubos de GaN sintetizados por Goldberger e seus colaboradores emitiam luz com comprimento de onda variando entre 360 a 375 nm [10]. Por outro lado, em estudo feito por Lee e colaboradores [23] observaram que os defeitos nas nanoestruturas afetam as propriedades eletrônicas e magnéticas do GaN, as propriedades ópticas anisotrópicas são afetadas também devido a vacância que afeta os parâmetros de rede do nanotubo, que consequentemente são deslocados para energias menores [17].

O GaN possui alta mobilidade eletrônica, propriedades dielétricas e excelente condutividade térmica. Além disso são semicondutores muito usados na fabricação de microled's devido a sua eficiência [20-23], por variar o gap de energia nessas interações estudadas a utilização do nanotubo de GaN pode ser usado para armazenar hidrogênio, atuar como sensor de gases, sensor de moléculas em nanométrica e também aplicado em neuroimplantes [20].

Em seu trabalho Yang e colaboradores [15] verificaram através de cálculos DFT que quanto maior o diâmetro do nanotubo, maior será o gap do nanotubo. Considerando a variação do gap, Hong e colaboradores doparam o nanotubo de GaN com o índio, dependendo da concentração de índio, os autores obser-

varam a emissão de luz no espectro visível variando do violeta ao verde. Por outro lado, a síntese do nanotubo de GaN baseada em parâmetros geométricos controláveis, permite a construção de microchips de alta velocidade de processamento, via manipulação desses parâmetros. Desta forma Li e colaboradores conseguiram anular a emissão de luz no tubo, fazendo alterações na abertura do nanotubo e também por vacância [26-27].

Os semicondutores a base de nitreto de gálio possuem maior condutividade se comparados ao silício, e ainda são mais eficientes no consumo de energia, podendo ser usados em ambientes com alta radiação [27]. Com essas características os nanotubos de GaN podem ser usados para a fabricação de transistores com desempenho semelhante aos transistores feito com nanotubo de carbono [28-29].

# Capítulo 3

## Metodologia

### 3.1 Equação de Schrödinger

Conhecer as propriedades físicas dos materiais tem oferecido à física e a química dos materiais um grande campo de pesquisa. É possível através de simulações computacionais de *ab initio* determinar as propriedades eletrônicas e estruturais de sólidos e moléculas. Para se determinar estas propriedades é necessário resolver a equação de Schrödinger, a solução desta equação é a função de onda e através desta podemos obter toda informação do sistema através dos respectivos observáveis. Para um sistema de M núcleos e N elétrons, equação de Schrödinger independente do tempo é dada por:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.1)$$

onde as coordenadas de  $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$  para os elétrons é dada por  $\vec{r} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$  e para os núcleos  $\vec{R} = \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M$ . Neste sistema, temos as interações elétron-elétron, núcleo-núcleo e elétron-núcleo. Assim, o hamiltoniano do sistema pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne}, \quad (3.2)$$

sendo que os respectivos operadores desse hamiltoniano são:

- Energia cinética dos núcleos  $\longrightarrow \hat{T}_N = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2$
- Energia cinética dos elétrons  $\longrightarrow \hat{T}_e = - \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$
- Interação elétron-elétron  $\longrightarrow \hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|}$
- Interação núcleo-núcleo  $\longrightarrow \hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I - Z_J}{|R_I - R_J|}$
- Interação núcleo-elétron  $\longrightarrow \hat{V}_{Ne} = - \sum_{i,I=1}^{N,M} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|}$

Nessa representação usa-se unidades quânticas como  $\hbar = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$ , a unidade do comprimento é raio de Bohr ( $\frac{4\pi\epsilon_0}{me^2}$ ) e a unidade usada para a energia Hartree ( $E_H = \frac{me^4}{4\pi\epsilon_0\hbar^2}$ ).

Soluções exatas para a equação 3.1 somente são obtidas para o átomo de hidrogênio ou hidrogenóides. Para outros sistemas, é necessário usarmos aproximações. A primeira aproximação a ser utilizada é a de Born-Oppenheimer, a qual está fundamentada no fato que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons. Assim, os núcleos movem-se muito mais lentamente que os elétrons. Desta forma, podemos considerar os elétrons, em cada instante de tempo, sujeitos a um campo de núcleos fixos. Assim, pode-se desprezar o termo  $\hat{T}_N$  e considerar constante o termo  $\hat{V}_{NN}$  na equação 3.2. Os termos que restam na equação 3.2 são conhecidos como hamiltoniano eletrônico, escrito na forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (3.3)$$

A equação (3.3) é ainda um problema de solução não viável, devido ao acoplamento eletrônico decorrente da energia potencial elétron-elétron.

A informação que é peculiar a cada sistema a ser tratado por esse hamiltoniano está contido em  $\hat{V}_{Ne}$  que trata sobre a interação entre núcleo e elétrons. Apesar dessa ser uma boa aproximação, a equação 3.3 é ainda um problema de solução não viável, uma vez que a formulação ainda exige um grande esforço computacional. A aproximação de Hartree-Fock é promissora para trabalhar com sistema multieletrônicos, pois ele aborda a determinação de uma função de onda de muitos corpos, transformando assim um problema de N corpos em N problemas de um corpo [30]. Essa formulação dependia de 3N variáveis e

também da base que se é usada para fazer a expansão da função de onda do elétron. Mesmo com tal aproximação, o gasto computacional é demasiado e não é muito proveitoso pois carece de informações sobre correlação eletrônica [30]. Existe uma forma alternativa de resolver a equação de Schrödinger para o estado fundamental do sistema, a qual redefine a variável básica do problema como sendo a densidade eletrônica, ao invés da função de onda.

## 3.2 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (do inglês *Density Functional Theory* - DFT), desenvolvida em 1964 por Hohenberg e Kohn, um método da mecânica quântica [31]. A base da DFT afirma que a energia eletrônica do estado fundamental e outras propriedades moleculares são determinadas pela densidade eletrônica  $\rho$ .

O trabalho de Hohenberg-Kohn está baseado em dois teoremas [31], os quais são:

**1<sup>o</sup> teorema:** O potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$  que atua sobre o sistema de partículas interagentes é determinado de maneira unívoca (a menos de uma constante) pela densidade de elétrons  $\rho(\vec{r})$  do estado fundamental.

**2<sup>o</sup> teorema:** A densidade eletrônica do estado fundamental permite calcular o valor mínimo do funcional da energia  $E(\vec{\rho})$ .

Assim, para um dado potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$  gerado pela interação entre esses elétrons e os núcleos o funcional da energia pode ser escrito por [31]:

$$E[\rho(\vec{r})] = \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \quad (3.4)$$

sendo  $F[\rho(\vec{r})]$  um funcional da densidade independente do potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$ . Sendo as interações de Coloumb são de longo alcance, é conveniente separar do funcional  $F[\rho(\vec{r})]$  a parte coulombina clássica, isto é:

$$F[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int d^3\vec{r}d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + G[\rho(\vec{r})] \quad (3.5)$$

onde a forma de  $G[\rho(\vec{r})]$  é desconhecida.

Essa era a teoria geral, nada se sabia sobre a forma dos funcionais. A solução foi dada por Kohn e Sham, em 1965, [32] que propuseram uma aproximação para  $G[\rho(\vec{r})]$  substituindo o problema original de vários corpos por um problema auxiliar com partículas independentes. Por hipótese, Kohn-Sham supunham que densidade do estado fundamental de um sistema interagente é igual a de algum sistema não interagente.

Baseado no modelo de um gás de elétrons não homogêneo interagindo com o potencial  $v_{ext}(\vec{r})$ , o funcional foi escrito por:

$$G[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3.6)$$

sendo,  $T_s[\rho(\vec{r})]$  a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade  $\rho(\vec{r})$  e  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  representa a energia de troca e a energia de correlação de um sistema interagente com densidade  $\rho(\vec{r})$ . Se a densidade de carga  $\rho(\vec{r})$  variar suavemente este termo pode ser aproximado pela expressão:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (3.7)$$

sendo  $\epsilon_{xc}$  a densidade de energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétron de densidade  $\rho(\vec{r})$ . Desta forma, substituindo as equações 3.6 e 3.7 nas equação 3.5 e depois na equação 3.4, o funcional de energia é reescrito como:

$$E[\rho(\vec{r})] = \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int d^3\vec{r}d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + T_s[\rho(\vec{r})] \quad (3.8)$$

$$+ \int \epsilon_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r}.$$

Pelo Teorema 2, a energia eletrônica do estado fundamental é obtida minimizando o funcional 3.8 em relação a  $\rho(\vec{r})$ , com a restrição que o número total de partículas do sistema seja fixo, temos:

$$\int \rho(\vec{r})d^3x\vec{r} = N. \quad (3.9)$$

Portanto, com o vinculo 3.9 incluído na condição de extremo fornece:

$$\delta\{E[\rho(\vec{r})] - \alpha \left[ \int \rho(\vec{r})d^3\vec{r} - N \right]\} = 0 \quad (3.10)$$

obtemos

$$\int d^3\vec{r}\delta\rho(\vec{r}) \left[ \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \mu_{xc}[\rho(\vec{r})] - \alpha \right] = 0 \quad (3.11)$$

sendo o potencial químico  $\alpha$  o multiplicador de Lagrange e  $\mu_{xc}[\rho(\vec{r})]$  é o potencial de troca-correlação [33], dado por:

$$\mu_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.12)$$

A equação 3.11 é difícil de resolver diretamente em função da densidade  $\rho(\vec{r})$ , devido ao termo de energia cinética  $T_s[\rho(\vec{r})]$  não ser exatamente conhecido como funcional da densidade [33]. Para resolver essa dificuldade, é usual escrever  $T_s[\rho(\vec{r})]$  em termos de orbitais de uma partícula  $\psi_i(\vec{r})$  de um sistema não interagente com densidade  $\rho(\vec{r})$  [33], como

$$T_s[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int d^3\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) \quad (3.13)$$

e a densidade de carga auxiliar  $\rho(\vec{r})$  por [33]:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (3.14)$$

O uso das equações 3.13 e 3.14 levaram Kohn-Sham a propor uma equação de onda do tipo Schrödinger onde as  $\psi_i(\vec{r})$  são autofunções desta equação, dada pela expressão:

$$H^{\hat{KS}} \psi_i(\vec{r}) = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[\rho(\vec{r})] \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.15)$$

sendo  $\epsilon_i$  os autovalores de energia do hamiltoniano de KS e  $v^{KS}[\rho(\vec{r})]$  é o potencial KS definido por:

$$v^{KS}[\rho(\vec{r})] = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \mu_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (3.16)$$

A equação de Kohn-Sham é auto-consistente, pois a equação 3.15 só tem solução se for conhecida a função de onda  $\psi_i$ , na mesma equação o potencial de Kohn-Sham depende de  $\rho(r)$  que é dependente de  $\psi_i(r)$ . A partir da densidade do estado fundamental encontrada, pode-se estudar as propriedades do sistema. Nos cálculos de DFT essa auto-consistência ajuda pois a partir de uma proposição de um valor para densidade do estado fundamental, construímos então o potencial de Kohn-Sham e posteriormente resolve-se a equação de Schrödinger 3.15, obtendo-se as funções de onda que são as soluções (conhecidas como orbitais de Kohn-Sham) da equação. De posse dessa função,

verificamos a equação 3.14. Compara-se então o valor proposto inicialmente com o obtido em 3.14, caso haja considerável proximidade nos valores o ciclo auto-consistente se encerra. Não havendo proximidade nos valores, o ciclo é retomado a partir da densidade encontrada em na equação 3.14 e tudo se repete até que o critério de convergência seja encontrado. A Figura 3.1 mostra um esquema do ciclo auto-consistente.

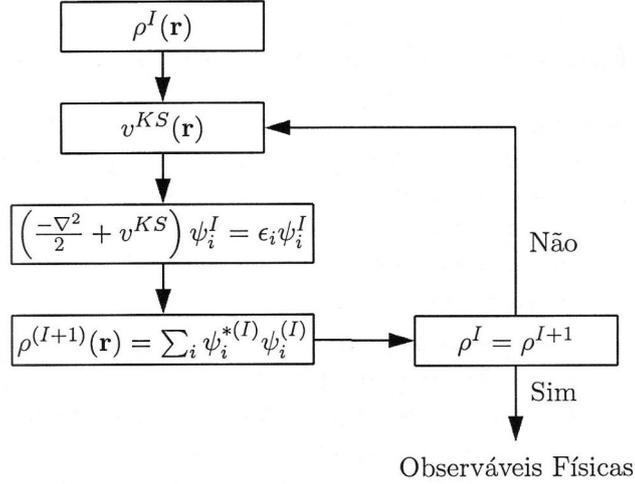


Figura 3.1: *Esquema do ciclo auto-consistente.*

Usando as equações 3.13, 3.14 e 3.15 pode-se obter a energia total do sistema em função da soma dos autovalores do hamiltoniano KS. Multiplicando a equação (3.15) pela esquerda por  $\psi_i^*(\vec{r})$ , integrando em todo espaço e somando sobre todos os orbitais ocupados temos:

$$\sum_i^N \epsilon_i = T_s[\rho(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + \int \int d^3\vec{r}d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int \mu_{xc}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (3.17)$$

quando comparado com o funcional energia equação (3.8) temos a expressão:

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int d^3\vec{r}d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int \rho(\vec{r}) \left[ \epsilon_{xc}(\vec{r}) - \mu_{xc}[\rho(\vec{r})] \right] d^3\vec{r} \quad (3.18)$$

a qual é exatamente a energia total do sistema em termos dos autovalores do hamiltoniano KS.

Até agora vimos aproximações que muito facilitaram o tratamento da equação de Schrödinger para um sistema multieletrônico, porém tentar descrever um sistema de núcleos e elétrons interagentes a partir de um sistema núcleos e elétrons não-interagentes nos faz perder muita informação do sistema. Na última seção vimos a informação relacionada a interação eletrônica está contida no potencial  $v_{xc}(\rho)$ , porém ainda não se tem um modelo matemático capaz de descrever este potencial [33]. No cálculo auto-consistente da DFT será necessário uma boa aproximação para o termo de correlação e troca, dentre as quais podemos citar a aproximação da densidade local (LDA) [34] e a aproximação do gradiente (GGA) [35].

Dentre as duas aproximações citadas, a LDA é a mais simples, ela é mais indicada para estudo de sólidos. Nesta aproximação, o sistema tratado como se fosse uma gás de elétrons uniformes, com isso temos uma densidade constante por todo o volume. Com isso podemos escrever a energia da correlação e troca como:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] \quad (3.19)$$

sendo que na equação  $\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho)$  é a energia da troca e correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneos de densidade  $\rho(r)$ .

Apesar de sua simplicidade, a LDA tem se mostrado muito eficiente para cálculos de sólidos, apresentando bons resultados para as propriedades estruturais e eletrônicas, como o parâmetro de rede e cálculo de estrutura de bandas, respectivamente. Entretanto, vários resultados indicam que a LDA superestima a energia de ligação entre os átomos e assim os valores para as distâncias de ligação são subestimados. Nos cálculos de estrutura de banda, o valor do gap de energia normalmente tem um valor muito menor do que o experimental (aproximadamente a metade). Mas, a forma e a dispersão dos níveis da banda de valência e condução são muito bem representados.

Quando o sistema não apresenta uma boa homogeneidade na densidade local, a LDA já não é apropriada [33]. Para uma melhor precisão dos resultados encontrados pela LDA são introduzidas informações sobre a variação dessa densidade, a qual é descrita pela GGA [35]. Na GGA consideramos a contri-

buição não só da densidade local como também das regiões vizinhas ao local escolhido [35]:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r \quad (3.20)$$

A diferença entre as GGAs está na função  $\int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r$ . Esta função, faz com que diferentes GGAs levem a diferentes resultados entre si e entre aqueles fornecidos pela LDA. O termo  $\int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r$  pode ser escrito de várias formas, assim existem muitas possíveis GGAs. Esses funcionais em geral são construídos de forma a descrever bem certas moléculas e sólidos [33].

### 3.3 Pseudopotenciais

No átomo os elétrons dependendo de sua localização sentem o potencial com diferentes intensidades, os elétrons de camadas mais internas são fortemente ligados ao núcleo (caroço) enquanto que elétrons de camadas exteriores são fracamente ligados (valência). São os elétrons da camada de valência que desempenham papel importante nas ligações químicas. Para usarmos os pseudopotenciais definimos um raio de corte  $r_c$  para poder separarmos os elétrons do caroço dos elétrons de valência, onde:

- para  $r < r_c$ , é a região que localiza os elétrons do caroço;
- para  $r > r_c$ , é a região que localiza os elétrons da valência.

Neste modelo, o enfoque é voltado aos elétrons de valência e que há ortogonalidade entre as funções de onda dos elétrons da valência e do caroço. Os cálculos usando pseudopotenciais usam como referência função de onda de todos os elétrons, assumindo também que haja uma blindagem eletrônica com simetria esférica. A partir daí resolve-se autoconsistentemente a equação radial de Kohn-Sham [33]:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(\rho, r) \right] r R_{ln}(r) = \varepsilon_{ln} r R_{ln}(r) \quad (3.21)$$

sendo  $R_{ln}(r)$  a função de onda radial para todos os elétrons da camada de valência,  $n$  é o número quântico principal,  $l$  é o número do momento angular e  $V(\rho, r)$  é o potencial autoconsistente de um elétron:

$$V(\rho, r) = -\frac{Z}{r} + V_H(\rho) + V_{xc}(\rho). \quad (3.22)$$

O objetivo desta formulação matemática é buscar um pseudopotencial capaz de reproduzir o sistema na região  $r > r_c$ , porém na região do caroço é preciso reescrever a equação 3.21 afim de não ter um pseudopotencial com singularidade na origem, para isso uma função  $P_l(r)$  nessa região deve conter a seguinte forma [33]:

$$P_l(r) = rR_{ps}^l \quad (3.23)$$

sendo  $R_{ps}^l$  a pseudofunção na região do caroço.

Espera-se que na região do caroço, os autovalores de energia  $\varepsilon_l$  sejam os mesmos autovalores para a equação radial de Kohn-Sham de modo que [33]:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{ps}(r) \right\} rR_{ps}^l(r) = \varepsilon_l rR_{ps}^l(r). \quad (3.24)$$

O pseudopotencial na região do caroço  $V^{ps}(r)$  é dado por:

$$V^{ps}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_{ps}^l \frac{d^2}{dr^2} (rR_{ps}^l)}. \quad (3.25)$$

A pseudofunção de onda radial  $R_{ps}^l$  precisa atender as seguintes condições para ser válida:

- A igualdade dos autovalores da função de onda original e da pseudofunção da onda.
- Para a região posterior ao raio de corte, a função de onda de todos os elétrons e a pseudofunção devem ser coincidentes.
- A densidade de carga contida na região do raio de corte deve ser igual para qualquer uma das funções das funções de onda (conservação da norma):

$$\int_0^{r_c} |R_{ps}^l(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R^l(r)|^2 r^2 dr \quad (3.26)$$

- A derivada logaritmica do pseudopotencial de onda deve convergir para a função de onda real do sistema na região posterior ao raio de corte.

Quando o pseudopotencial obedece a estas condições ele tem a norma conservada. O pseudopotencial é contínuo se suas derivadas também o forem. Busca-se então um pseudopotencial suave para que tenha uma convergência mais rápida, para isso deve-se buscar um pseudopotencial que tenha o menor número de ondas planas possível [33]. O método usado por Kerker [36] gera até o momento o pseudopotencial mais suave, nesse método a pseudofunção se comporta diferente nas regiões dentro e fora do raio de corte. Com uma função analítica, estende-se a pseudofunção de onda dentro do raio de corte com uma função analítica, nessa região a função para  $r$  pequeno se comporta com  $r^l$ :

$$R_{ps}(r) = \begin{cases} R_l(\vec{r}) & ser \geq r_c \\ r^l \exp[p(\vec{r})] & ser \leq r_c \end{cases} \quad (3.27)$$

onde Kerker usou um polinômio  $p(r)$  de ordem 4:

$$p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^4 c_i r^i. \quad (3.28)$$

Para evitar singularidade próximo da origem do pseudopotencial blindado o coeficiente  $c_1$  foi removido. Os coeficientes que aparecem são determinadas pelas condições da norma conservada. O pseudopotencial blindado é obtido invertendo-se a equação radial de Schrödinger:

$$V_{ps}(r) = \begin{cases} V(\vec{r}) & ser \geq r_c \\ \varepsilon_l + \frac{l(l+1)}{r} \frac{p'(r)}{2} + \frac{p''(r) + [p'(r)]^2}{2} & ser \leq r_c \end{cases} \quad (3.29)$$

O pseudopotencial blindado  $V_{ps}(r)$  e  $R_{ps}(r)$  são analíticas dentro do raio de corte  $r_c$ . Porém o pseudopotencial de Kerker atualmente foi preterido pelo pseudopotencial de Troullier-Martins [37], que inclusive foi usado neste trabalho. Troullier e Martins fizeram um refinamento do pseudopotencial de Kerker [36], onde aumentou-se o grau do polinômio  $p(r)$  a fim de aumentar a suavidade, porém foi mantido contante o raio de corte [37]:

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}. \quad (3.30)$$

Estes sete coeficientes podem ser determinados se as seguintes condições forem mantidas: conservação da norma, continuidade da pseudofunção de onda e de suas respectivas quatro primeiras derivadas na região do raio de corte  $r_c$ , na origem o pseudopotencial é nulo.

# Capítulo 4

## Resultados e discussões

Neste trabalho, apresentamos o estudo das moléculas  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_2$  interagindo com o nanotubo de nitreto de gálio (GaNNT), através de usando cálculos de primeiros princípios. A adsorção destas moléculas no nanotubo foi analisada através da teoria do funcional da densidade implementado no código computacional Siesta [38], via cálculos auto consistentes a fim de resolver a equação de Kohn-Sham. As funções de onda de valência são representadas por uma combinação linear de orbitais pseudo-atômicos duplo-zeta mais polarização (DZP) [38].

Para projetar a densidade de carga no espaço direto e calcular os elementos de matriz do hamiltoniano, utilizamos uma malha (grid) com uma energia de corte (*Mesh Cutoff*) de 150 Ry. Para descrever a interação entre os elétrons de valência e os de caroço, utilizamos o pseudopotencial de norma conservada [37]. O potencial de troca-correlação foi tratado através da aproximação do gradiente generalizado (GGA) na parametrização Perdew-Burke-Ernzerhof [35]. A zona de Brillouin é mostrada ao longo da direção de alta simetria  $\Gamma$ -X através do método de Monkhorst-Pack [39].

Neste estudo, foi utilizado o nanotubo de GaN (10,0), uma vez que o estudo utilizando a DFT de Colussi e colaboradores [40] verificaram que o nanotubo zig-zag (10,0) GaNNT apresenta a configuração mais estável. Condições periódicas de contorno e o método de supercélula, com separação de 20 Å, para assegurar a não interação do sistema com as imagens periódicas foi utilizada.

A célula unitária do (10,0) GaNNT possui 80 átomos de GaN (40 átomos de Ga e 40 átomos de N), com diâmetro de 9,98 Å e comprimento de 10,98 Å.

A otimização das estruturas foram realizadas utilizando o procedimento de gradiente conjugado e, em todas as configurações consideradas, as posições atômicas das estruturas são relaxadas até que todos os componentes da força sejam menores do que 0,05 eV/Å.

Para verificar a estabilidade energética calculamos a energia de ligação ( $E_{lig}$ ) dos sistemas para cada interação entre as moléculas e o GaNNT através da expressão:

$$E_{lig} = -[E_{N+M} - E_N - E_M] \quad (4.1)$$

sendo  $E_{N+M}$  a energia total para o sistema GaNNT mais a molécula ( $SO_2$  e  $NO_2$ ),  $E_N$  a energia total do nanotubo de GaN puro e  $E_M$  a energia total da molécula isolada.

Em todos os cálculos realizados, a adsorção da molécula de  $SO_2$  ( $NO_2$ ) no GaNNT (10,0) foi realizada considerando diferentes configurações, a saber : centro do hexágono (CH), nesta configuração o átomo de S (N) da molécula  $SO_2$  ( $NO_2$ ) foi colocado sobre o centro do hexágono; átomo-átomos (AA), nesta configuração consideramos o átomo de S (N) da molécula  $SO_2$  ( $NO_2$ ) ligando-se ao átomo de Ga (N). O objetivo era verificar qual das configurações era mais favorável energeticamente. A Figura 4.1 mostra o esquema destas configurações. Também foi considerada a configuração onde a molécula  $SO_2$  ( $NO_2$ ) está no interior do nanotubo.

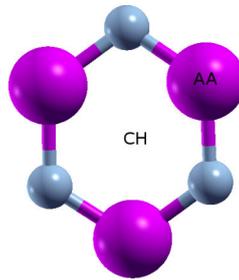


Figura 4.1: *Esquema das configurações iniciais das moléculas  $SO_2$  e  $NO_2$  interagindo com GaNNT (10,0).*

## 4.1 SO<sub>2</sub> interagindo com o GaNNT

Na Figura 4.2, mostramos, na parte superior, as configurações iniciais (Figura 4.2 (a) I - (d) I), no centro, as estruturas após atingirem o critério de convergência (Figura 4.2 (a) II - (d) II) e, na parte inferior, as estruturas relaxadas vistas de frente (Figura 4.2 (a) III - (d) III) da molécula SO<sub>2</sub> interagindo com o GaNNT.

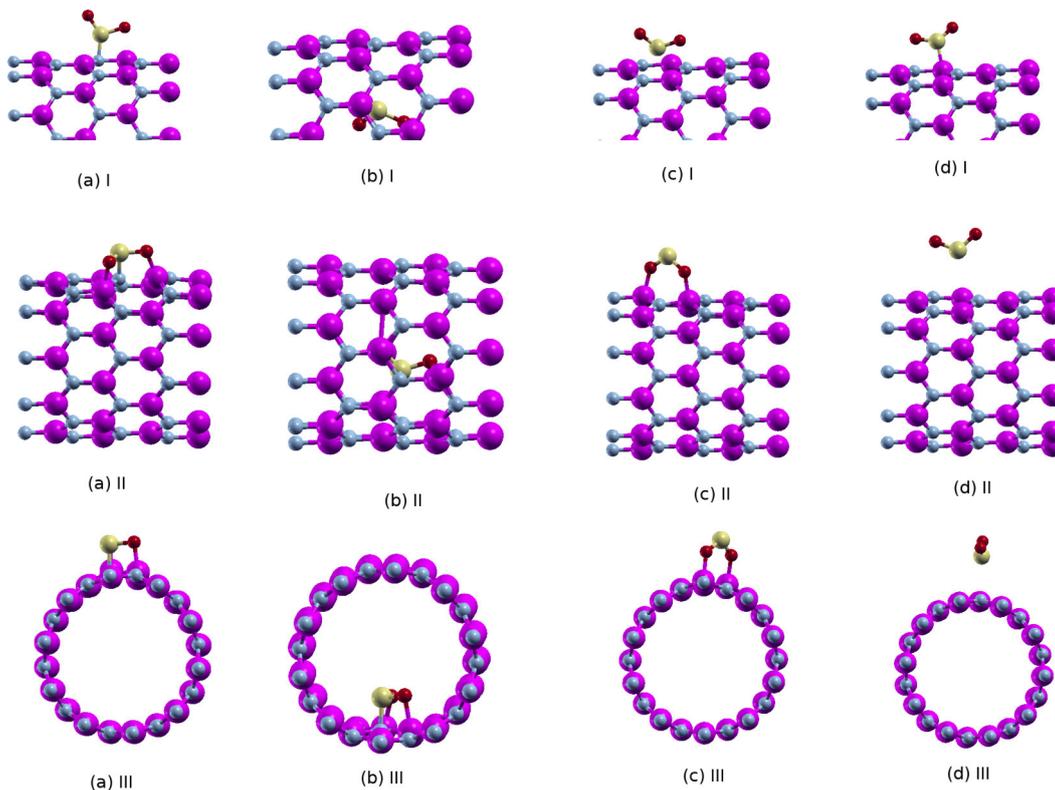


Figura 4.2: *Esquema das configurações consideradas para a interação do SO<sub>2</sub> com o GaNNT (10,0), sendo que (a) I - (d) I são as configurações iniciais, (a) II - (d) II são as configurações relaxadas e (a) III - (d) III as configurações relaxadas vista de frente. As espécies atômicas Ga, N, O e S são representadas pelas esferas rosa, cinza, vermelha e amarela, respectivamente.*

A configuração mostrada na Figura 4.2 (a) II, com átomo S da molécula ligando-se ao átomo de N do GaNNT, é a mais estável. Nesta configuração a molécula de SO<sub>2</sub> é adsorvida a parede do nanotubo formando ligações Ga-O de  $\approx 1,85$  Å e ligação N-S de  $\approx 1,77$  Å. Na Figura 4.3, mostramos as distâncias Ga-N mais relevantes após a otimização estrutural, sendo que a distância entre

os átomos 1-2 é de 2,00 Å, 2-3 vale 2,33 Å e 3-4 é de 1,79 Å.

Na configuração da Figura 4.2 (c) II, na qual inicialmente o átomo de S da molécula encontrava-se no centro do hexágono, após a otimização estrutural, a molécula de SO<sub>2</sub> se posiciona sobre o nanotubo formando ligações Ga-O de  $\approx 1,92$  Å.

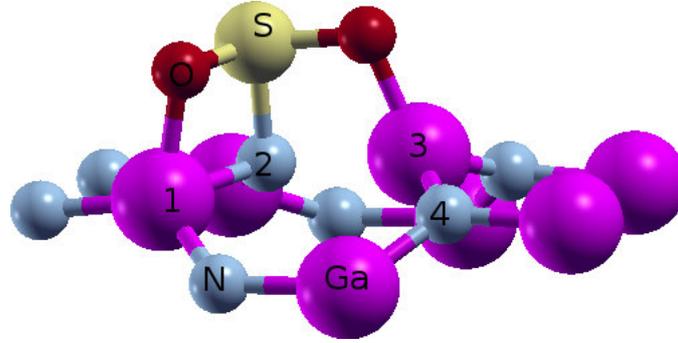


Figura 4.3: *Esquema das ligações mais relevantes referente a Figura 4.2 (a).*

A Tabela 4.1 resume a energia de ligação calculada ( $E_{lig}$ ) de acordo com a equação 4.1, distância de ligação ( $D$ ), energia de gap  $E_g$ , transferência de carga e magnetização ( $M$ ) das configurações apresentadas na Figura 4.2 (a) II - (d) II.

Ao analisarmos as energias de ligação levaremos em consideração os critérios estabelecidos por Machado e colaboradores [41], os quais sugerem que se os valores obtidos para a energia de ligação forem  $\leq 0,83$  eV são considerados baixos, e assim a interação ocorre via processo físico. Por outro lado, valores de energia de ligação acima de 0,83 eV são considerados altos, e desta forma o processo de adsorção é considerado processo químico.

Analisando os resultados das energias de ligação das configurações consideradas, podemos dizer que, com exceção da configuração (d), a interação da molécula SO<sub>2</sub> com o GaNNT (10,0) ocorre através de processos químico. Verificando os valores da energia de ligação mostrados na Tabela 4.1, a configuração mais favorável energeticamente é a configuração (a) que corresponde aquela em que a molécula SO<sub>2</sub> é adsorvida à parede do GaNNT (ver Fig. 4.2 (a) II), com energia de ligação de 2,55 eV.

Quando consideramos a molécula no interior do nanotubo, observa-se que

a molécula  $\text{SO}_2$  também é adsorvida na parede interna do nanotubo, contudo a energia de ligação foi menor, isto é, 1,53 eV.

Tabela 4.1: *Energia de ligação ( $E_{lig}$ ) conforme 4.1, distância de ligação ( $D$ ), energia de gap ( $E_g$ ), transferência de carga ( $CT$ ) e momento magnético ( $M$ ) calculadas para as diferentes configurações consideradas para o GaNNT (10,0) interagindo com a molécula  $\text{SO}_2$ , de acordo com as configurações mostradas na Figura 4.2. O sinal menos nos valores da transferência de carga indica que a molécula  $\text{SO}_2$  recebe elétrons.*

Configurações	$E_{lig}$ (eV)	$D$ (Å)	$E_g$ (eV)	$CT$ ( $e^-$ )	$M$ ( $\mu_B$ )
(a) II	2,55	1,77	2,29	-0,17	0,00
(b) II	1,53	1,83	2,22	-0,14	0,00
(c) II	1,23	1,92	0,22	-0,05	0,75
(d) II	0,25	3,15	0,78	-0,12	0,00

Para as configurações estudadas, consideramos a transferência de carga (ver Tabela 4.1) por meio da análise da população de Mülliken, que embora não apresenta valores reais da carga transferida, ela indica a tendência e a ordem correta do processo de transferência de carga [42]. Analisando a Tabela 4.1 percebemos que a molécula de  $\text{SO}_2$  se comporta como aceitadora de elétrons. Para a interação da molécula com o GaNNT (10,0) na configuração (a), predita para ser a mais estável, molécula  $\text{SO}_2$  recebe  $0,17^{-e}$ . Na configuração (b) recebe  $0,14^{-e}$ , na configuração (c) recebe  $0,05^{-e}$ , na configuração (d) recebe  $0,12^{-e}$ .

As propriedades eletrônicas do GaNNT (10,0) interagindo com a molécula  $\text{SO}_2$  foram analisadas através da estrutura de bandas. Na Figura 4.4 (P), plotamos a estrutura de banda eletrônica para o GaNNT puro para comparação. O GaNNT (10,0) é semicondutor com um gap de energia direto de  $\approx 2,33$  eV, este valor está em boa concordância com literatura para GaNNTs com diâmetros entre 8,50 Å a 9,80 Å [11], [43].

Comparando diretamente o sistema puro com o sistema com a molécula

adsorvida, observamos que algumas mudanças significativas ocorrem em torno do nível de Fermi (ver Figura 4.4). As Figuras 4.4 (a) e (b) mostram as estruturas de bandas para as duas configurações mais estáveis, referentes as configurações mostradas nas Figuras 4.2 (a) II e (b) II. Podemos observar que em ambas as estruturas de bandas ocorrem quebra de degenerescência dos níveis degenerados que aparecem nas bandas de valência e bandas de condução do GaNNT puro quando a molécula  $\text{SO}_2$  é adsorvida a parede externa e interna do nanotubo.

Nestas configurações também observamos que novos níveis delocalizados surgem principalmente na banda de valência com a adsorção da molécula a parede do nanotubo. Inferimos, que esses novos níveis não são característicos de um sistema molecular, uma vez que eles não são *flats*. Portanto, a molécula  $\text{SO}_2$  foi incorporada a parede do nanotubo, configurando uma adsorção química entre nanotubo e molécula. Os sistemas permanecem semicondutor e não ocorre redução significativa nos gap de energia (ver Figs. 4.4 (a) e (b)).

Para elucidar mais detalhadamente a localização dos estados da região em torno do nível de Fermi, para a configuração mais estável, plotamos a densidade de carga orbital para GaNNT com a molécula  $\text{SO}_2$  adsorvida na região em torno do nível de Fermi (Fig. 4.4 (a)). Desta forma, a Figura 4.5 mostra a densidade de carga orbital para os estados com energia entre -6,11 eV e -5,94 eV (ver Fig. 4.5 (a)) e entre de -3,70 eV e -3,00 eV (Fig. 4.5 (b)). Podemos ver que, para o valor de isosuperfície 0,003 estados/Ry, a contribuição na região de -6,11 eV a -5,94 eV é exclusivamente do átomo de *N* do GaNNT, enquanto que a contribuição para o estado de -3,70 eV a -3,00 eV é dos átomos *S* e *O* da molécula, com menor contribuição do átomo de *N* do nanotubo.

Diferentemente do que ocorre nas configurações mostradas nas Figuras 4.2 (a) II e (b) II, nas configurações nas Figuras 4.2 (c) II e (d) II, as estruturas da bandas apresentam níveis localizados na região do gap de energia, como pode ser verificado na Figura 4.4 (c) e (d). Os níveis que são introduzidos na região do gap, são níveis de defeitos provenientes da molécula e esses níveis contribuem para redução do gap de energia, nas duas configurações (ver Tabela

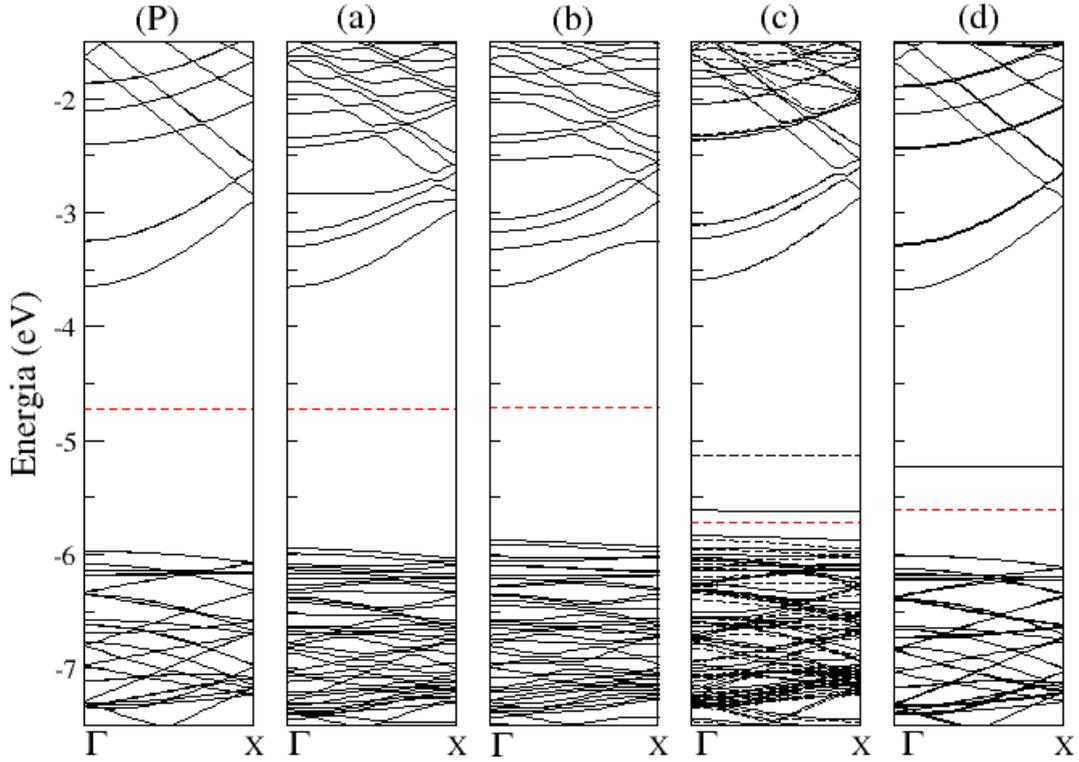


Figura 4.4: *Estrutura de bandas para (P) GaNNT (10,0) puro e [(a), (b), (c), (d)] diferentes configurações do SO<sub>2</sub> adsorvido no GaNNT (10,0), as quais correspondem as configurações mostradas na Figura 4.2 (a) II - (d) II, respectivamente. As linhas sólidas e pontilhadas representam o spin up e spin down, respectivamente. A energia de Fermi é representada pela linha pontilhada vermelha.*

4.1). Também nestas configurações se observa o deslocamento de 0,99 eV e 0,88 eV do nível de Fermi em direção a banda de valência para as configurações (c) e (d) respectivamente( Fig. 4.4 (c)) e de 0,88 eV (Fig. da Fig. 4.2 (d)) quando comparamos diretamente com a estrutura de bandas do GaNNT puro.

No caso da estrutura de banda da Figura 4.4 (c), percebemos que o sistema apresenta polarização de spin, onde temos as contribuições do spin up (linhas sólidas) e spin down (linhas pontilhadas), sendo que o momento magnético total é de  $0,75 \mu_B$ , o qual foi determinado através da análise da população Mülliken. Aqui, inferimos que a polarização do spin ocorre devido à redistribuição de carga entre os átomos da molécula SO<sub>2</sub> e dos átomos Ga e N do GaNNT.

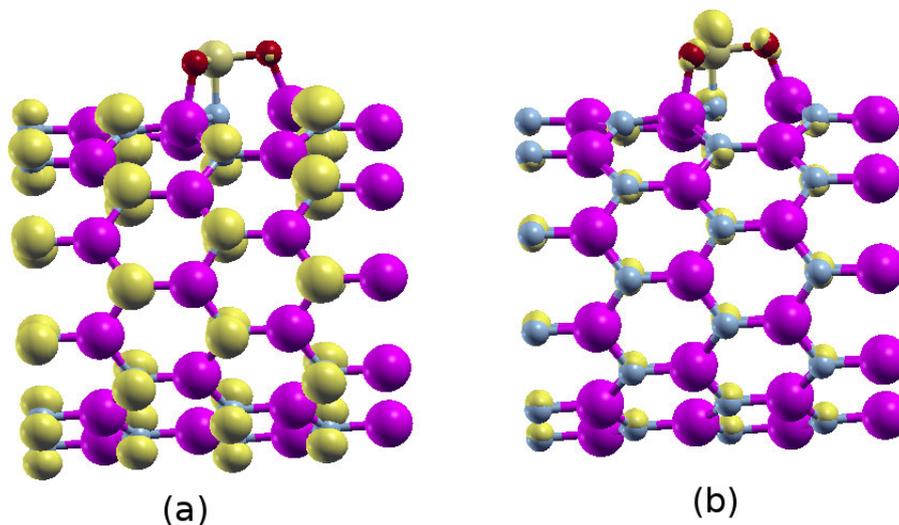


Figura 4.5: Em amarelo, isosuperfície ( $0,003$  estados/Ry) para a densidade local de carga do GaNNT interagindo com a  $SO_2$ . O plot refere-se a configuração eletrônica da Figura 4.4 (a) nas regiões entre (a)  $-6,11$  eV a  $-5,94$  eV (b)  $-3,70$  eV a  $-3,00$  eV.

Os estados que aparecem na região do gap de energia são “flats” indicando um caráter localizado. Por conta disso, as propriedades ópticas do GaNNT devem ser afetadas, uma vez que esses estados de impurezas darão origem a novos estados ligados no intervalo de bandas, o que mudará a resposta óptica do material.

Em resumo, a adsorção dos poluente  $SO_2$  em diferentes posições do GaNNT revela diferentes características de adsorção. Por exemplo, considerando  $SO_2$  interagindo com o GaNNT na configuração em que os átomos de O formam ligações com os átomos de Ga (ver Fig. 4.2 (c) II), quatro estados de impurezas são induzidos pela adsorção, sendo que dois estado são ocupados pelo spin up e spin down, enquanto apenas um estado de impureza é induzido pela adsorção quando o  $SO_2$  interage com o GaNNT com o átomo de S próximo a parede do tubo (Fig. 4.2 (d) II) próximo ao nível de Fermi.

## 4.2 NO<sub>2</sub> interagindo com o GaNNT

Na Figura 4.6 (a) I - (d) I temos a representação das configurações iniciais do NO<sub>2</sub> interagindo com o GaNNT, enquanto que a Figura 4.6 (a) II - (d) II mostra as configurações NO<sub>2</sub> mais GaNNT após atingirem o critério de convergência estabelecido, também mostramos na Figura 4.6 (a) III - (d) III as configurações otimizadas vistas de frente. Após a relaxação estrutural, a configuração na qual o átomo de N da molécula estava posicionado sobre o átomo de N do nanotubo, a molécula liga-se a parede do nanotubo (ver Fig. 4.6 (a) II) formando ligações Ga-O de  $\approx 1,90$  Å e ligação N-N de  $\approx 1,46$  Å. As ligações Ga-N, mais relevantes, nas proximidades da molécula são mostrada na Figura 4.7, sendo que distância entre os átomos 1-2 é de  $2,00$  Å, 2-3 vale  $2,17$  Å e 3-4 é de  $1,80$  Å.

A configuração inicial na qual a molécula de NO<sub>2</sub> estava posicionada sobre o centro do hexágono, após a otimização estrutural, um dos átomos de O ligou-se ao átomo Ga, conforme pode ser verificado na Figura 4.6 (c) II. A estabilidade das configurações mostradas na Figura 4.6 foram calculadas através da equação 4.1, e os valores da energia de ligação ( $E_{lig}$ ) são listados na Tabela 4.2. Na tabela também listamos as distância de ligação ( $D$ ), ou seja, a menor distância entre a molécula e o GaNNT, a transferência de carga (CT), o gap de energia ( $E_g$ ) e o momento magnético ( $M$ ).

A configuração mais estável é a mostrada na Figura 4.6 (a) II, onde a molécula está adsorvida na parede do GaNNT. Nesta configuração a energia de ligação é superior a  $0,83$  eV, desta forma a interação da molécula com o nanotubo ocorre através de um processo químico. A segunda configuração mais estável é aquela em que a molécula encontra-se no interior do GaNNT, com energia de ligação de  $0,90$  eV e a interação também ocorre via processo químico. Nas demais configurações, o processo é físico uma vez que a energia de ligação é menor que  $0,83$  eV.

Através da análise da população de Mülliken verificamos que a molécula de NO<sub>2</sub> se comporta em todas as configurações como aceitadora de elétrons, como mostrado na Tabela 4.2 e a maior quantidade de carga é transferida quando a

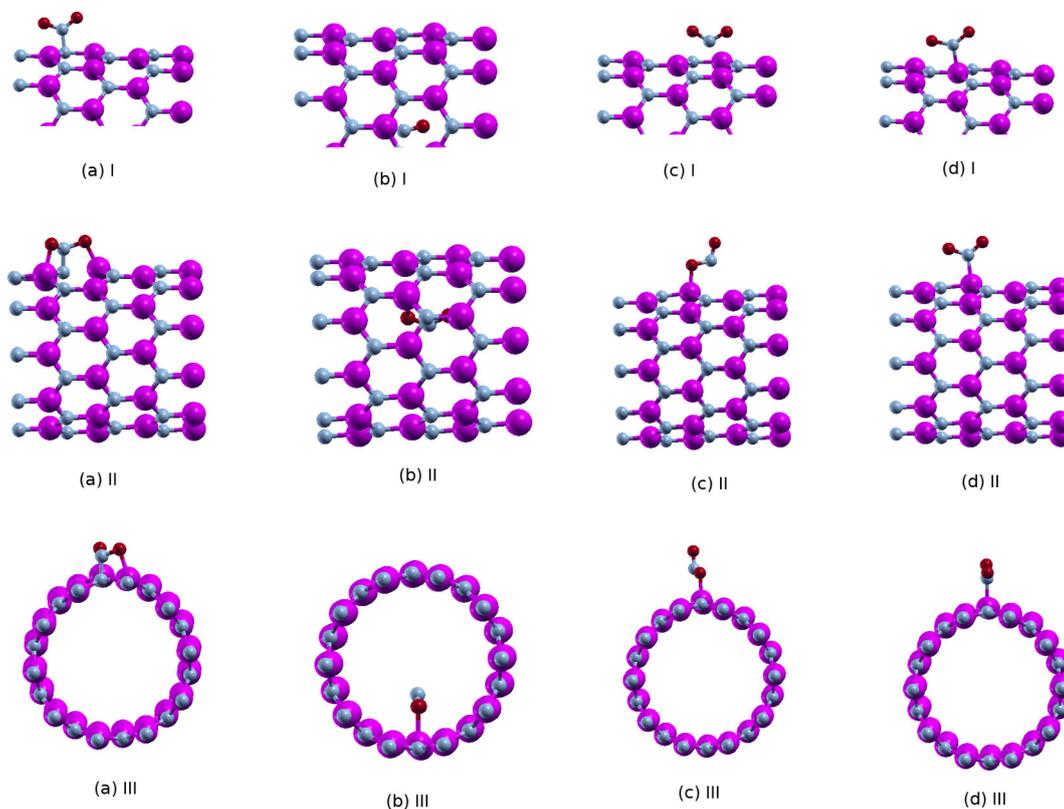


Figura 4.6: Representação das configurações consideradas para a interação do  $\text{NO}_2$  com o  $\text{GaNNT}(10,0)$ , onde (a) I - (d) I são as configurações iniciais, (a) II - (d) II configurações relaxadas e (a) III - (d) III as configurações relaxadas vista de frente. As espécies atômicas Ga, N e O são representadas pelas esferas rosa, cinza e vermelha, respectivamente.

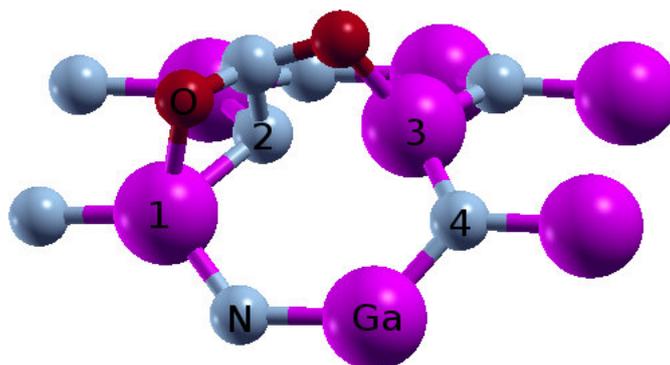


Figura 4.7: Esquema das distâncias mais relevantes referente a Figura 4.6 (a).

molécula de  $\text{NO}_2$  está adsorvida a parede externa no nanotubo, sendo que o átomo de oxigênio é quem recebe uma quantidade maior de carga, devido ao fato de ser o átomo mais eletronegativo.

Tabela 4.2: *Energia de ligação ( $E_{lig}$ ) conforme 4.1, distância de ligação ( $D$ ), energia de gap ( $E_g$ ), transferência de carga ( $CT$ ) e momento magnético ( $M$ ) calculadas para as diferentes configurações consideradas para o GaNNT (10,0) interagindo com a molécula  $NO_2$ , de acordo com a Figura 4.2. O sinal menos nos valores da transferência de carga indica que a molécula  $NO_2$  recebe elétrons.*

Configurações	$E_{lig}$ (eV)	$D$ (Å)	$E_g$ (eV)	$CT$ ( $e^-$ )	$M$ ( $\mu_B$ )
(a)	0,98	1,46	0,0	-0,22	0,0
(b)	0,90	2,10	0,18	-0,07	0,34
(c)	0,66	1,86	0,20	-0,12	0,27
(d)	0,45	1,93	0,41	-0,04	0,30

As estruturas de bandas da molécula interagindo com o GaNNT nas diferente configurações apresentadas na Figura 4.6 (a) II-(d) II estão plotadas na Figura 4.8 (a) -(d), respectivamente. A Figura 4.8 (P) mostra a estrutura de banda do GaNNT (10,0) puro, para comparação, o qual é semicondutor com gap de energia 2,33 eV.

A Figura 4.8 (a), mostra a estrutura de bandas para a configuração mais favorável energeticamente, onde podemos observar que mudanças significativas ocorrem quando a molécula de  $NO_2$  é adsorvida a parede do GaNNT. A primeira mudança que observamos é o surgimento de um nível delocalizado que aparece no nível de Fermi, como mostra a ampliação desse nível, conferindo ao sistema um caráter metálico.

Comparando diretamente a estrutura de banda do GaNNT com a molécula adsorvida e o GaNNT puro observamos que o nível de Fermi foi deslocado 0,63 eV para a banda de valência, confirmando que a molécula recebe carga do GaNNT. Outra mudança que observamos, é que os níveis de energia da banda de valência e banda de condução mostra uma quebra de degenerescência com a presença do  $NO_2$ .

Plotamos a densidade de carga orbital, para o valor de isosuperfície

0,005 estados/Ry, do GaNNT interagindo com a molécula  $\text{NO}_2$  na região entre -6,14 eV a -5,99 eV (ver Fig. 4.8 (a)) é mostrado na Figura 4.9. A Figura 4.9 (a) mostra a densidade de carga orbital para o estado de energia que atravessa o nível de Fermi (região de -5,36 eV a -5,34 eV). Podemos observar que esse nível pertence exclusivamente aos átomos  $O$  e  $N$  da molécula, com caráter  $sp$ . Por outro lado, os estados nas regiões entre -6,14 eV e -5,99 eV e -3,72 eV até -2,98 eV, são mostrados na Figura 4.5 (b) e (c), respectivamente, e percebemos que são contribuições dos átomos de  $N$  do GaNNT.

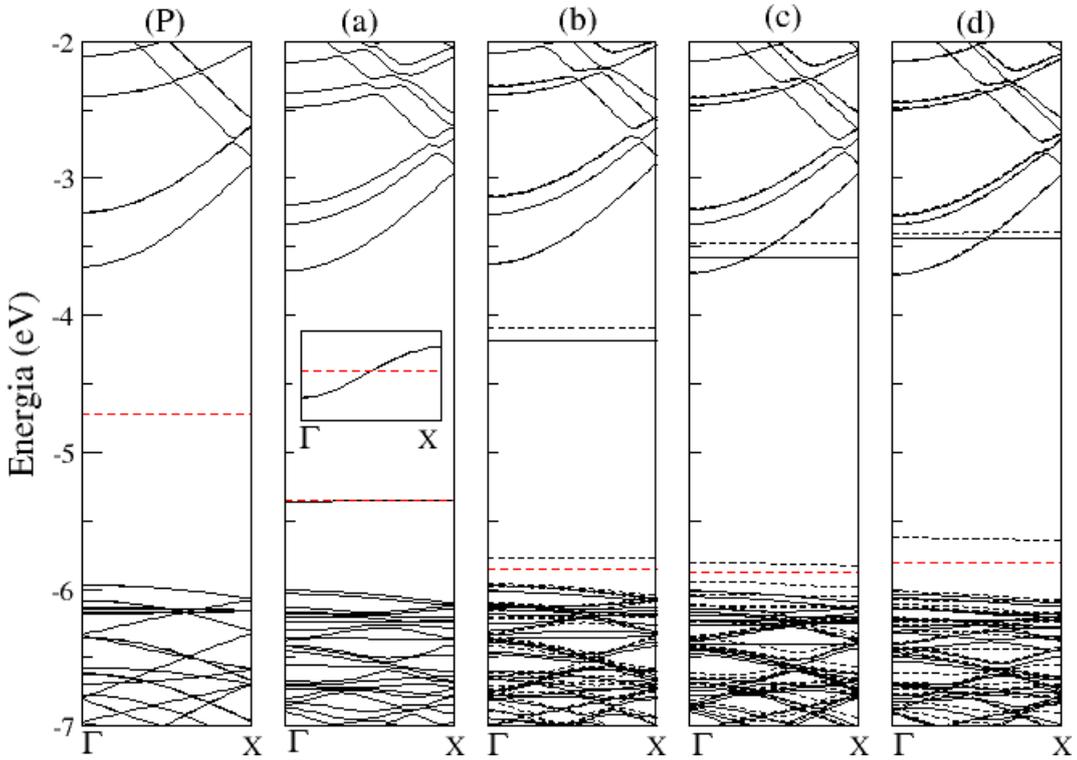


Figura 4.8: *Estrutura de bandas para (P) GaNNT (10,0) puro e [(a), (b), (c), (d)] diferentes configurações do  $\text{NO}_2$  adsorvido no GaNNT (10,0), as quais correspondem as configurações mostradas na Figura 4.6 (a) II - (d) II, respectivamente. As linhas sólidas e pontilhadas representam o spin up e spin down, respectivamente. A energia de Fermi é representada pela linha pontilhada vermelha.*

Diferentemente do que ocorre com a estrutura de bandas da Figura 4.8 (a), as estruturas de bandas das Figuras 4.8 (b)-(d) apresentam magnetização, onde as linhas sólidas e as linhas pontilhadas representam os níveis de energia

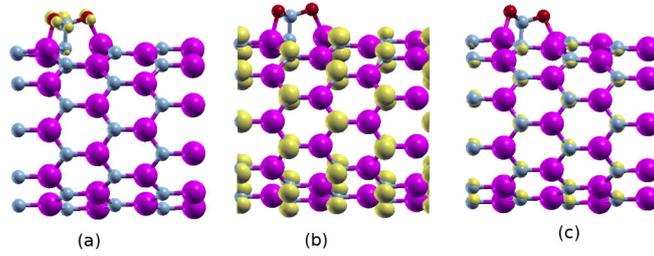


Figura 4.9: Em amarelo, isosuperfície ( $0,005$  estados/Ry) para a densidade de carga orbital do GaNNT interagindo com a  $\text{NO}_2$ . O plot refere-se a configuração eletrônica da Figura 4.8 nas regiões (a)  $-5,36$  eV a  $-5,34$  eV, (b)  $-6,14$  eV a  $-5,99$  eV, (c)  $-3,72$  eV a  $-2,98$  eV.

de spin up e down, respectivamente. Os momentos magnético calculados a partir da população de Mülliken são listados na Tabela 4.2. A molécula  $\text{NO}_2$  isolada apresenta um momento magnético de  $1,00 \mu_B$ . Analisando as Figuras 4.8 (b)-(d) podemos perceber que surgem níveis localizados no meio do gap, quando comparamos com o sistema puro. Esses níveis são níveis de defeito característicos da moléculas. Esses níveis de defeitos que surgem na região do gap contribuem com a redução do gap de energia, sendo que os valores estão descritos na Tabela 4.2.

Como no caso da adsorção da molécula  $\text{SO}_2$  no GaNNT, a molécula  $\text{NO}_2$  adsorvida no nanotubo também mostra diferentes características de adsorção, dependendo da posição da molécula em relação ao tubo. Quando a molécula  $\text{NO}_2$  está no interior no GaNNT (Fig. 4.6 (b) II), dois dos três estados de impureza são contribuição do spin down, enquanto que na configuração da Fig. 4.6 (c) II, quatro estados de defeito surgem na região do gap sendo dois contribuição do spin down e um do spin up. Na configuração da Fig. 4.6 (d) II, três níveis de defeito aparecem na região do gap, dois níveis são contribuição do spin down. Estes resultados indicam que a polarização de spin e o momento magnético total podem ser modulados através da adsorção de moléculas em diferentes posições em relação ao GaNNT.

Os resultados apresentados neste trabalho são interessantes, principalmente do ponto de vista em que estamos sugerindo o uso dos GaNNT como filtro ou sensores dos poluentes atmosférico  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_2$ . Assim, inferimos que levando

consideração a energia de ligação, as alterações que ocorrem nas propriedades eletrônicas, os GaNNT podem ser usados como sensores a fim de detectar essas moléculas, e também como filtro, sendo que se esses sistemas forem utilizados como filtro, há a vantagem de serem reutilizados, quando a adsorção ocorre via processo físico.

# Capítulo 5

## Conclusões e perspectivas

Neste trabalho usamos cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade, para investigar as interações do nanotubo de GaN com as moléculas  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_2$ . Analisou-se as propriedades eletrônicas, estruturais e energéticas. Foram usadas as mesmas configurações para todas as moléculas, observou-se que as propriedades energéticas dependem da localização da moléculas em relação ao nanotubo.

A energia de ligação para cada configuração foi o parâmetro usado para analisar a estabilidade do sistema. Das quatro configurações analisadas, a configuração mais estável para o  $\text{SO}_2$  acontece quando o átomo de S do  $\text{SO}_2$  se liga ao átomo de N do nanotubo. Essa interação ocorre via processo químico, fato observado também nas outras configurações com exceção da configuração na qual o átomo de S da molécula se liga ao átomo de Ga do nanotubo.

A análise da estrutura de bandas do  $\text{SO}_2$  interagindo com o GaNNT mostra que novos níveis de energia surgem quando comparamos com a estrutura de banda do nanotubo puro. Para todas as configurações analisadas, foi observado que o  $\text{SO}_2$  é um aceitador de elétrons.

Quanto ao gap, observamos que a propriedade semicondutora do nanotubo foi mantida em todas as configurações do  $\text{SO}_2$  interagindo com o GaNNT. Houve uma pequena redução do gap de energia do sistema GaNNT mais  $\text{SO}_2$  nas duas configurações mais estáveis. Neste caso, se analisássemos a interação

considerando o comprimento de onda emitido, a cor emitida não teria mudança considerável por esta ser dependente do gap. Porém nas duas configurações menos estáveis houve grande redução do gap, conseqüentemente o comprimento de onda terá uma variação acentuada, acusando assim a interação do tudo com a molécula.

Para a molécula  $\text{NO}_2$ , dentre as configurações estudadas, a mais estável é aquela em que os átomos de N do tubo e da molécula se ligam. Analisando as energias de ligação das configurações propostas deste sistema, observa-se que as duas configurações mais estáveis ocorrem via processo químico enquanto que as outras menos estáveis ocorrem via processo físico. Em todas as configurações analisadas, o  $\text{NO}_2$  se comportou como aceitador de elétrons.

Mediante a análise da estrutura de bandas que assim como para o  $\text{SO}_2$ , a presença do  $\text{NO}_2$  favorece o aparecimento de novos níveis de energia. O gap de energia em todas as configurações estudadas foram reduzidas consideravelmente, sendo que para a configuração mais estável o nanotubo passar a ser metálico devido a contribuição dos orbitais *sp* dos átomos de O e N. Nas outras configurações o nanotubo se manteve semicondutor, porém com um gap muito pequeno.

Para a configuração mais estável da interação do  $\text{NO}_2$  e o nanotubo, vemos que o nanotubo não emitirá luz por esta configuração ter caráter metálico, ou seja, como já dito antes o comprimento de onda é dependente do gap. Como o nanotubo cessa a emissão de luz, isso é indicador de interação com a molécula. Para as demais configurações, a redução do gap foi satisfatória e por tal motivo o comprimento de onda também irá variar, isso acusa que o nanotubo está adsorvendo moléculas.

O uso do nanotubo de nitreto de gálio para filtragem e detecção de poluentes é promissor, pois mediante a interação que é feita com a molécula pode ficar presa ao nanotubo, se haver processo físico o nanotubo pode ainda ser reutilizado. Porém interação via processo químico altera propriedades do nanotubo de forma que ele não pode ser reutilizado. O gap de energia vai variar a cada interação, o comprimento de onda também acompanhar essa variação

porém será mais nítido em grande variação do gap, se comparado ao nanotubo isolado.

Os nanotubos de GaN até o momento estão sendo muito pouco explorados, conforme verificamos na literatura, desta forma há um vasto campo de pesquisas e aplicações tecnológicas ainda em aberto envolvendo esses sistemas. É conhecido que através da funcionalização tem-se caminhos para aumentar a aplicabilidade dos nanotubos. Assim, estudos considerando outros poluentes e também considerando um número maior de poluentes interagindo com a superfície do nanotubo se faz necessário para entender esses sistemas.

Por outro lado, os nanotubos de GaN também são promissores para aplicações em optoeletrônico, visando essa possibilidade a dopagem do GaNNT com átomos com alumínio, índio, fósforo, entre outros poderá fornecer resultados interessantes como a redução do gap de energia, sendo essa redução do gap importante para aplicações em optoeletrônicos.

# Referências Bibliográficas

- [1] DAPPER, S.N.; SPOHR, C.; ZANINI, R. R. Poluição do ar como fator de risco para a saúde: uma revisão sistemática no estado de São Paulo. *Estudos Avançados*, v.30, p.83 (2016).
- [2] Poluição do ar mata mais que Aids e Malária juntas, afirma órgão da ONU. *Ecycle*, 2013. Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/component/content/article/35/1468-poluicao-do-ar-mata-mais-que-aids-e-malaria-juntas-afirma-orgao-da-onu.html>. Último acesso em 16-04-2019.
- [3] IPEA. Poluição veicular atmosférica, n. 113, p.5 (2011).
- [4] KELLER, T. The simultaneous effect of soil-borne NaF air pollutant SO<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub>-Uptake and pollutant accumulation. *Oecologia*, Berlim, v. 44, p. 283 (1980).
- [5] LEVY, I.; MIHELE, C.; LU, G.; NARAYAN, J.; BROOK, J. R. Evaluating multipollutant exposure and urban air quality: Pollutant inter-relationship, neighborhood variability, and nitrogen dioxide as a proxy pollutant. *Environmental Health Perspectives*. v. 122 (2014).
- [6] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, v. 354, n. 6348, p. 56 (1991).
- [7] MERUM, S.; VELURU, J. B.; SEERAM, R. Functionalized carbon nanotubes in bio-world: Applications, limitations and future directions. *Materials Science and Engineering: B*, v. 223, p. 43-63 (2017).

- [8] HADAVIFAR, M. et al. Adsorption of mercury ions from synthetic and real wastewater aqueous solution by functionalized multi-walled carbon nanotube with both amino and thiolated groups. *Chemical Engineering Journal*, v. 237, p. 217-228, (2014).
- [9] KANG, H. S. Theoretical study of binding of metal-doped graphene sheet and carbon nanotubes with dioxin. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 27, p. 9839-9843, (2005).
- [10] GOLDBEERGER, J.; HE, R.; ZHANG, Y.; LEE, S. et al. Single-crystal gallium nitride nanotubes. *Nature*, v. 422, p. 599 (2003).
- [11] SODRÉ, J. M.; LONGO, E.; TALF, C. A.; MARTINS, J. B. B.; SANTOS, J. D. Electronic structure of GaN nanotubes. *Comptes Rendus Chimie*. v. 20, p. 190 (2017).
- [12] JI, L. W. et al. Growth of nanoscale InGaN self-assembled quantum dots. *J. Cryst. Growth* v. 249, p. 144-148 (2003).
- [13] HUNG, S. C. et al. GaN nanocolumns formed by inductively coupled plasmas etching. *Physica E* v. 28, p. 115-120 (2005).
- [14] JI, L. W. et al. Growth of ultra small self-assembled InGaN nanotips. *J. Cryst. Growth* v. 263, p. 63-67 (2004).
- [15] YANG, M.; LI, J. Electronic structures and optical properties of GaN nanotubes with  $Mg_{Ga}-O_N$  co-doping. *Elsevier*. v. 138, p. 225 (2013).
- [16] VALEDBAGI, S.; ESFANDIAR, A. Effects of vacancies on electronic and optical properties of GaN nanosheet: A density functional study. *Optical Materials*. v. 47, p. 44-50, (2015).
- [17] VALEDBAGI, S.; ESFANDIAR, A. Effects of vacancies on electronic and optical properties of GaN nanosheet: A density functional study. *Optical Materials*. v. 47, p. 44-50, (2015).

- [18] SCHALWIG, J. et al., "Group III-nitride based gas sensors for combustion monitoring", *Materials Science and Engineering B*, vol. 93, p. 207-214, (2002).
- [19] SIREESHA, M.; BABU, V. J.; RAMAKRISHNA, S. Functionalized carbon nanotubes in bio-world: Applications, limitations and future directions. *Elsevier Applied Science B*. v. 223. p. 43 (2017).
- [20] GOBLER, C.; BIERBRAUER, C.; MOSER, R.; KUNZER, M.; HOLC, K.; PLETSCHE, W.; KÖHLER, K.; WAGNER, J.; SCHWAERZIE, M.; RUTHER, P. GaN-based micro-LED arrays on flexible substrates for optical cochlear implants. *Applied Physics*, v. 47, n. 20 (2014).
- [21] KHAN, M.S.; SRIVASTAVA, A.; NH<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> adsorption analysis of GaN nanotube: A first principle investigation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 775, p. 243 (2016).
- [22] SAITO, DRESSELHAUS, G.; RESSELHAUS, M.S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: ICP, (1999).
- [23] LEE, H.; LEE, S.W.; GOTO, H.; LEE, S.; LEE, H.; HA, J. S.; GOTO, T.; CHO, M. W.; YAO, T.; HONG, S. Self-separated freestanding GaN using a NH<sub>4</sub>Cl interlayer. *Applied Physics Letters*. v. 91, p. 1921081 (2007).
- [24] HEMMINGSSON, C.; POZINA, G.; KHROMOV, S.; MONEMOR, B. Growth of GaN nanotubes by halide vapor phase epitaxy. *Nanotechnology*, v. 22, p. 085602 (2011).
- [25] LI, C.; LIU, S.; HURTADO, A.; WRIGHT, J. B.; XU, H.; LUK, T. S.; FIGIEL, J. J.; BRENER, I.; BRUECK, S. R. J.; WANG, G. Annular-shaped emission from gallium nitride nanotube lasers. *ACS Photonics*, v.2, p. 1025 (2015).

- [26] HONG, Y. J.; LEE, C.; YOO, J.; KIM, Y. JEONG, J.; KIM, M.; YI, G. Emission color-tuned light-emitting diode microarrays of nonpolar  $In_xGa_{1-x}N/GaN$  multishell nanotube heterostructures. *Nature*, (2015).
- [27] LIDOW, A.; WITCHER, J. B.; SMALLEY, K. Enhancement mode gallium nitride ( $eGaN^{TM}$ ) FET characteristics under long term stress. *GO-MACT*, (2011).
- [28] CHANDRASEKARA, B.; NARAYANANKUTTY, K.A. Theoretical study on Carbon and Gallium Nitride Nanotubes based on Spin. *International Journal of Nanotechnology and Applications*, v.6, p. 23-41 (2012).
- [29] CHANDRASEKARA, B.; NARAYANANKUTTY, K.A. Gallium nitride nanotube and its application as transistors. *International Journal of Computer Applications*, v.47, p.39 (2012).
- [30] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry*. New York: Dover Publications, Inc. (1961).
- [31] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- [32] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133 (1965).
- [33] VIANNA, J. D. N. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional*, Livraria da Física (2004).
- [34] PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, v. 23, p. 5048 (1981).
- [35] PERDEW, J.P; BURKE, E.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, p. 3865 (1996).

- [36] KERKER, G. P. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 13, n. 9, p. L189 (1980).
- [37] TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical review B*, v. 43, n. 3, p. 1993, (1991).
- [38] ARTACHO, E. et al. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. *Phys. Status Solidi B*, v. 215, p. 809 (1999).
- [39] MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, v. 13, n. 12, p. 5188 (1976).
- [40] COLUSSI, M. L.; BAIERLE, R. J.; MIWA, R. H. Miwa. Stability and electronic properties of native defects and substitutional impurities in GaN nanotubes. *J. Appl. Phys.* v. 104, p. 033712 (2008).
- [41] MACHADO, F.M. et al. Adsorption of Reactive Blue 4 dye from water solutions by carbon nanotubes: experiment and theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 14, p. 11139 (2012).
- [42] MÜLLIKEN, R.S. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. *J. Chem. Phys.* v. 23, p. 1833 (1955).
- [43] WANG, Q.; SUN, Q.; JENA, P.; KAWAZOE, Y. Clustering of Cr in GaN nanotubes and the onset of ferrimagnetic order. *Phys. Rev. B*, v. 73, p. 205320 (2006).