

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

Edson Nunes Costa Paurá

**Estudo de Primeiros Princípios de *Peapods* de
Carbono sob Pressão Hidrostática**

São Luís-MA, Brasil

2010

Edson Nunes Costa Paurá

**Estudo de Primeiros Princípios de *Peapods* de
Carbono sob Pressão Hidrostática**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física como parte final dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof^a. Silvete Coradi Guerini.

São Luís-MA, Brasil

2010

Edson Nunes Costa Paurá

Estudo de Primeiros Princípios de *Peapods* de
Carbono sob Pressão Hidrostática

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Física da Universidade Federal do Maranhão como parte final dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof^a. Silvete Coradi Guerini.

Aprovada em: 10/03/2009

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dra. Silvete Coradi Guerini (Orientadora)

Doutora em Física

Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Jordan Del Nero

Doutor em Física

Universidade Federal do Pará

Prof. Dr. Jerias Alves Batista

Doutor em Física

Universidade Federal do Maranhão

*Dedico este trabalho à minha família,
à minha noiva
e aos amigos, pelo apoio e
companheirismo.*

*”Qualquer operação militar tem na
simulação sua qualidade básica” A
Arte da Guerra (San Tzu)*

Resumo

Neste trabalho foram estudadas as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas de *bundles* de *peapods* de carbono $C_{60}@(17,0)$ submetidos à variação de pressão hidrostática. Para estudar tais propriedades, utilizamos cálculos quânticos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade com a aproximação do gradiente generalizado. Todas as simulações foram realizadas com a utilização do código SIESTA. Os resultados encontrados indicam que os *bundles* em estudo sofrem duas transições de fase, a primeira ocorrendo no intervalo de pressão 2,0 - 3,0 GPa e a segunda ocorrendo entre 15 - 20.0 GPa, em perfeito acordo com a literatura. A análise das propriedades eletrônicas via estrutura de bandas de energia, indica que os *peapods* para $P < 3,0$ GPa são semicondutor com visível diminuição do gap de energia, enquanto que acima de 3,0 GPa os sistemas passam a ser metálico. Também os níveis de energia da banda são alterados conforme a pressão hidrostática está sendo aplicada, como por exemplo, a quebra na degenerescência dos níveis das bandas de valência e condução. Para cada intervalo de pressão aplicada calculamos o percentual do volume relativo e a energia coesiva do sistema.

Palavras-chaves: Pressão Hidrostática, *Bundles* de *Peapods* de Carbono, Primeiros Princípios, Propriedades Estruturais, Propriedades Energéticas.

Abstract

In this work the structural and energetic properties of $C_{60}@ (17,0)$ carbon peapods bundle were studied under hydrostatic pressure. To study such properties we use ab initio quantum calculations based on the density functional theory in the approach of the generalized gradient approximation. All simulations were performed using the SIESTA code. The results indicate that the bundles in the study present two phase transitions, the first transitions occurring in range 2.0 GPa - 3.0 GPa and the second occurring around 15.0 GPa, in good agreement with the literature. The analysis of electronics properties through energy bands indicates that the (it Peapods) from $P < 3.0$ GPa are semiconductor with visible reduction in the energy gap, while above 3.0 GPa the systems become metallic. Also the energy levels of the band are changed according to the hydrostatic pressure is being applied, such as breaking the degeneracy of the levels of valence bands and conduction bands. To each interval of pressure applied we also calculated the relative volume percentual and cohesive energy as a function of pressure.

Keywords: Hydrostatic Pressure, Carbon Peapods, First Principle Calculation, Structural Properties.

Agradecimentos

- Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por estar sempre ao meu lado ao longo desses anos em que passei na Universidade Federal do Maranhão. Sem a Sua ajuda e proteção tenho certeza que não conseguiria concluir este curso.
- Em segundo lugar à minha mãe Dulcelina, que sempre acreditou em mim, incentivando-me nos momentos de fraqueza e frustração. Ao meu pai João Pedro, à minha irmã Ediane e demais familiares que estiveram ao meu lado nesta caminhada rumo ao sucesso profissional.
- À minha noiva Marylene Guterres, que esteve ao meu lado me proporcionando amor, carinho e atenção.
- À professora Silvete Guerini, pela oportunidade que me proporcionou ao me aceitar como seu aluno de iniciação científica e por todo o cuidado e apoio que dispensou à minha pessoa (ela fez por mim o que poucos orientadores fariam por seus alunos).
- Ao professor David Lima Azevedo por seu apoio, ajuda e momentos de descontração no LSIM, proporcionando-me um trabalho sadio e agradável.
- À minha grande amiga Rosinete (amigos que nasceram pela fé) pelos momentos de alegria, companheirismo e amizade que pude desfrutar ao seu lado durante o período em que estive no LSIM.
- À minha amiga Fátima, por ter me mostrado que os verdadeiros amigos nascem quando passamos a enxergar o coração das pessoas que estão à nossa volta.
- Ao meu amigo Samir, pelas discussões científicas que realizamos no laboratório e que muito contribuíram para minha compreensão do problema estudado.
- Aos meus amigos, Edvan Moreira, Nilton Frazão, Welber Lima, Fredson Sousa, Carlisson que me ajudaram em alguns momentos difíceis.

- Aos meus amigos de mestrado Katiane, Felipe, Frederico, Hélio, pelos bons momentos que passamos juntos.
- Aos amigos de LSIM Arivaldo Cutrim, José Edilson, Mauro, Wesdney, Luziane, Steffani, Gabriele e os já citados acima pelo companheirismo demonstrado na etapa final do mestrado.
- À minha amiga Josy, que sempre me proporcionou carinho e atenção quando eu precisei resolver alguns problemas na secretaria da pós-graduação.
- Ao Janilson Coelho, Lusinete Sousa, Paulo Rogério, Cledson Mané, Antônio, Pedro Tércio, Rogério, Luciana (vou parar por aqui senão os nomes não terminam) pela amizade demonstrada ao longo do curso e, principalmente, à Gislaine Varão, que se mostrou uma mega-super amiga nesta caminhada rumo ao diploma.
- Aos professores Manoel Messias, Humberto Filomeno, Gainer, Jerias Batista, Carlos William pelos conselhos oferecidos durante suas disciplinas, mostrando-me que a Física é uma disciplina elegante, bonita, agradável e, acima de tudo, essencial para a formação de qualquer pessoa em todos os aspectos imagináveis.

*“Lembra que o sono é sagrado e alimenta
de horizontes o tempo acordado de vi-
ver”.*

Beto Guedes (Amor de Índio)

Sumário

Lista de Figuras	13
1 Introdução	16
2 Estrutura e Propriedade dos Nanotubos de Carbono	19
2.1 Átomo de Carbono	19
2.2 Formas alotrópicas do carbono	20
2.2.1 Grafite	20
2.2.2 Diamante	21
2.2.3 Carbono Amorfo	21
2.2.4 Fullerenos	22
2.2.5 Grafeno	25
2.2.6 Nanoespumas de Carbono	26
2.2.7 Nanotubos de Carbono	26
2.3 Síntese dos CNTs	38
2.4 Alteração das Propriedades Eletrônicas de sistemas formados por CNTs . .	40
3 Fundamentação Teórica	43
3.1 Introdução	43
3.2 A Equação de Schrödinger para Sistemas de muitos corpos	43
3.3 Aproximação de Borh-Openheimer	44
3.4 Teoria do Funcional da Densidade	45
3.4.1 Equações de Kohn-Sham	46

3.4.2	Os Funcionais de Troca e de Correlação	50
3.5	Pseudopotencial	52
3.6	Programa Computacional SIESTA	56
3.7	Funções de Base	57
3.7.1	Número de orbitais por átomo	57
3.7.2	O alcance dos orbitais	58
3.7.3	A forma de confinamento dos NAO's	59
4	Estudo de Primeiros Princípios de <i>Peapods</i>	60
4.1	Introdução	60
4.2	Metodologia	62
4.3	Resultados	63
4.3.1	Propriedades dos <i>bundles</i> de <i>peapods</i> $C_{60}@ (17,0)$ na ausência de pressão hidrostática	64
4.3.2	Propriedades estruturais dos <i>peapods</i> $C_{60}@ (17,0)$ sob pressão hi- drostática	67
4.3.3	Propriedades energéticas e eletrônicas dos <i>bundles</i> de <i>peapods</i> $C_{60}@ (17,0)$ sob pressão hidrostática	71
5	Conclusões	77
	Referências Bibliográficas	79
6	Anexo	89

Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática das hibridizações sp , sp^2 e sp^3 do átomo de carbono [16].	20
2.2	Estrutura cristalina do grafite: (a) vista superior e (b) vista lateral	21
2.3	(a) Estrutura cristalina do diamante e (b) sua forma industrializada [17]. .	22
2.4	Imagem da estrutura atômica aleatória do carbono amorfo.	22
2.5	Estrutura cristalina dos fulerenos (a) C_{20} , (b) C_{60} e (c) C_{100}	24
2.6	Ilustração de um fragmento do grafeno.	25
2.7	Imagem TEM de uma nanoespuma de carbono [17].	26
2.8	Imagens dos primeiros nanotubos obtidos por Iijima em um microscópio eletrônico de transmissão [33].	27
2.9	Representação geométrica dos nanotubos de carbono, (a) de camada múltipla (MWCNT) e (b) de camada única (SWCNT)	27
2.10	Representação didática da formação de um nanotubo de camada única (SWCNT) [16].	28
2.11	Célula unitária de um nanotubo de carbono (6,3) com os principais vetores de caracterização [36].	29
2.12	Estrutura esquemática dos SWCNTs: (a) armchair (5,5), (b) zigzag (10,0) e (c) quiral (10,6).	30
2.13	(a) Célula unitária e (b) zona de Brillouin do grafeno, definidas pelo losango pontilhado e pelo hexágono em laranja, respectivamente [35].	32
2.14	Espaço recíproco para o nanotubo (6,3) onde se observa os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 e as linhas de corte que formam a zona de Brillouin. As linhas pontilhadas representam as direções do vetor \vec{K}_1 para os nanotubos armchair e zigzag [36].	33

2.15	(a) Relação de dispersão tridimensional do grafeno na primeira zona de Brillouin e (b) a projeção das linhas de alta simetria ao longo do plano bidimensional [35].	34
2.16	Estrutura de bandas dos nanotubos (5,5) e (8,0).	36
2.17	Três configurações diferentes de linhas de corte nas proximidades do ponto K. A primeira configuração (da esquerda para a direita) corresponde ao caso dos nanotubos metálicos e as duas últimas, correspondem a nanotubos semicondutores do tipo S1 e S2, respectivamente [38].	37
2.18	Resumo das propriedades condutoras para alguns nanotubos. Podemos observar que 1/3 dos nanotubos são metálicos e 2/3 são semicondutores conforme previsões teóricas [39].	37
3.1	Figura ilustrativa para representar o <i>ansatz</i> de Kohn-Sham.	47
3.2	Ciclo de autoconsistência [75].	50
3.3	(a) Funções de onda reais $2s$ e $2p$ (linhas preta e vermelha, respectivamente) e as pseudofunções $2s$ e $2p$ (linhas pontilhadas preta e vermelha, respectivamente). (b) Funções de onda logarítmicas reais $2s$ e $2p$ (linhas preta e azul, respectivamente) e as pseudofunções logarítmicas $2s$ e $2p$ (linhas pontilhadas vermelha e verde, respectivamente).	56
4.1	Imagem TEM de alta resolução de um dos primeiros <i>peapods</i> ($C_{60}@SWCNTs$) observados [90].	61
4.2	Zona de Brillouin de uma rede hexagonal, com altos pontos de simetria [95].	63
4.3	Estrutura atômica do fulereno C_{60} após otimização.	64
4.4	Estruturas atômicas otimizadas do (a) <i>bundle</i> (17,0) e do (b) <i>bundle</i> de <i>peapods</i> $C_{60}@$ (17,0) na ausência de pressão.	65
4.5	Estrutura de banda de energia e densidade de estados para o (a) e (b) <i>bundle</i> (17,0) e (c) e (d) para o <i>bundle</i> de <i>peapods</i> $C_{60}@$ (17,0) na ausência de pressão.	66

4.6	Densidade de carga para o <i>bundle</i> de <i>peapods</i> $C_{60}@ (17,0)$ na ausência de pressão: (a) visão frontal e (b) visão lateral.	66
4.7	Estrutura relaxada dos <i>bundles</i> de <i>peapods</i> $C_{60}@ (17,0)$ sob pressão de (a) 0 GPa, (b) 2,0 GPa, (c) 3,0 GPa, (d) 15,0 GPa, (e) 20,0 GPa e (f) 27,0 GPa.	68
4.8	Estrutura relaxada dos fulerenos sob pressão de (a) 0 GPa, (b) 2,0 GPa, (c) 20,0 GPa e (d) 27,0 GPa	69
4.9	Imagem lateral do <i>peapod</i> $C_{60}@ (17,0)$ mostrando as ondulações dos tubos em torno do fulereno para (a) $P = 20,0$ GPa e (b) $P = 27,0$ GPa.	69
4.10	Gráfico da distância entre os centros do <i>bundle</i> de <i>peapods</i> $C_{60}@ (17,0)$, representada pelos parâmetros a e b , em função da variação da pressão hidrostática.	70
4.11	Diferença percentual no volume relativo como função da pressão, para o <i>bundle</i> de <i>peapods</i> $C_{60}@ (17,0)$	71
4.12	Comportamento da energia coesiva devido a variação de pressão para o <i>bundle</i> de <i>peapods</i> $C_{60}@ (17,0)$	72
4.13	Estrutura de bandas dos <i>bundles</i> de <i>peapods</i> de carbono $C_{60}@ (17,0)$ sob pressão de (a) 0 GPa, (b) 2,0 GPa, (c) 3,0 GPa, (d) 15,0 GPa, (e) 20,0 GPa e (f) 27,0 GPa. A linha pontilhada representa o nível de Fermi.	73
4.14	Densidade de carga total do <i>bundles</i> de <i>peapods</i> de carbono $C_{60}@ (17,0)$ sob pressão de (a) 2,0 GPa, (b) 3,0 GPa, (c) 20,0 GPa e (d) 27,0 GPa.	75

1 Introdução

Em 1959, o físico Richard Feynman, ganhador do prêmio nobel de 1965, apresentou uma palestra pioneira sobre o mundo subatômico intitulada *There is Plenty of Room at the Bottom* (Há muito espaço lá embaixo), onde ele sugeriu que os átomos poderiam ser organizados em estruturas com propriedades diferentes daquelas que são encontradas na natureza. Assim, materiais com propriedades inteiramente novas poderiam ser produzidos de forma consistente. Essa palestra é considerada o marco inicial da Nanotecnologia.

Este novo ramo de produção (Nanotecnologia) pode ser entendido como a capacidade potencial de criar objetos úteis a partir de átomos ou moléculas, usando técnicas e ferramentas específicas. Os principais avanços desta nova área começaram a surgir na década de 1980, quando instrumentos que permitem a manipulação a nível nanométrico foram criados. Entre esses instrumentos, os mais importantes são os microscópios: de varredura por sonda (SPM), de varredura por tunelamento (STM), de campo próximo (NFM) e de força atômica (AFM).

Em 1985, com a descoberta dos fulerenos por Kroto, Curl e Smalley [1], o sonho do grande visionário Feynman de manipular o mundo atômico começava a se tornar realidade, isso porque o fulereno é uma molécula de alta simetria composta unicamente por átomos de carbono com hibridização sp^2 , formando uma estrutura fechada com pentágonos e hexágonos. Tal estrutura é favorável a manipulações com o objetivo de construir dispositivos e sistemas que possuam propriedades intrinsecamente ligadas ao seu tamanho e forma.

Portanto, como era de se esperar, a síntese de estruturas moleculares de carbono com as potencialidades dos fulerenos entusiasmou a comunidade científica de forma que em 1991 Sumio Iijima descobriu e caracterizou pela primeira vez os Nanotubos de Carbono (CNT) [2], que se tornaram o símbolo desta nova era de pesquisas no mundo nanométrico. Os CNTs podem ser pensados como uma estrutura cilíndrica unidimensional formada do enrolamento de um plano de átomos (grafeno), apresentando diâmetros

da ordem de poucos nanômetros e comprimento que atualmente chega-se a ordem de centímetros.

Os nanotubos de carbono são capazes de apresentar características especiais devido a combinação de sua dimensionalidade, estrutura e topologia, tornando-se fortes candidatos às peças básicas que irão compor os dispositivos tecnológicos do futuro. Um forte indício desta afirmação é que nos últimos anos tais estruturas têm servido de sistemas modelo em várias pesquisas, ocupando espaço nas revistas científicas de todo o mundo com suas incríveis propriedades. Dentre estas propriedades podemos citar: caráter metálico ou semicondutor dependendo unicamente de características geométricas, capacidade de suportar intensas correntes elétricas, facilidade para conduzir calor, enorme resistência mecânica ao longo do eixo, dentre muitas outras.

Deve-se destacar ainda que os nanotubos de carbono são produzidos geralmente em feixes (semelhante a um feixe de varas) que recebem o nome de *bundles*, os quais apresentam uma baixa reatividade. Tendo em vista este fato, a modificação química dos nanotubos é fundamental para potencializar suas aplicações e seu desenvolvimento industrial. Neste sentido, várias nanoestruturas baseadas na combinação de átomos e moléculas interagindo com os CNTs foram pesquisadas, até que em 1998 foram produzidos pela primeira vez estruturas híbridas formadas por nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs) preenchidos por fulerenos C_{60} , conhecidos na literatura como *peapods* (C_{60} @SWCNTs) [3].

A partir desta data as pesquisas científicas envolvendo os *peapods* cresceram significativamente, principalmente no que diz respeito ao desenvolvimento de novos métodos de síntese, funcionalização e estudo de suas propriedades, devido ao fato de reunirem importantes características dos CNTs e fulerenos num único sistema. Trabalhos experimentais têm informado a capacidade destas estruturas de interagir com luz [4], de apresentar propriedades magnéticas [5], capacidade para armazenar hidrogênio [6] e serem utilizados como transistores de efeitos de campo [7], com eficiência superior quando comparados aos SWCNTs, o que justifica sua enorme aplicabilidade no meio científico. Existem também diversos trabalhos teóricos que colaboram e/ou reforçam estas pesquisas, mostrando a estabilidade destas estruturas [8, 9] e sua dopagem com outros elementos [10, 11, 12, 13].

Uma outra forma de funcionalizar os *peapods* seria através da aplicação de

pressão e existem alguns trabalhos que informam sua estabilidade sob compressão axial [14] e outros que examinam as mudanças de fases em *bundles* de *peapods* sob pressão hidrostática [15].

Em virtude dos trabalhos já comentados referentes ao estudo dos *peapods*, e tendo em vista que não encontramos na literatura nenhum trabalho teórico referente as propriedades estruturais e eletrônicas destes sistemas em *bundles* sob pressão hidrostática, ficamos motivados a realizar esta pesquisa, uma vez que a aplicação destas estruturas em nanodispositivos eletrônicos, nanomecânicos e nanosensores será de fundamental importância para a indústria de nanomaterias no futuro.

Para realizar esta tarefa dividimos nosso trabalho em quatro partes:

No capítulo 2 apresentamos uma revisão das propriedades do carbono e de seus alótropos, dando ênfase as características e aplicações dos nanotubos de carbono.

No capítulo 3 descrevemos a teoria utilizada nesta dissertação para efetuar as simulações necessárias ao desenvolvimento do trabalho.

No capítulo 4 apresentamos os resultados obtidos através da abordagem de primeiros princípios para os *bundles* de *peapods* de carbono sob pressão hidrostática e a influência deste fator na mudança das propriedades eletrônicas e estruturais destes materiais.

Finalmente, no capítulo 5, apresentamos as conclusões sobre os resultados obtidos.

2 Estrutura e Propriedade dos Nanotubos de Carbono

2.1 Átomo de Carbono

A palavra Carbono, nome dado por Lavoisier em 1789, vem do latim *carbone* (carvão), sendo este elemento um dos mais versáteis da natureza, podendo ser encontrado tanto em materiais inorgânicos como orgânicos. O elemento carbono é o sexto na tabela periódica no topo da coluna IV, ao lado do qual encontram-se o boro e o nitrogênio. O átomo de carbono possui 6 elétrons ($Z = 6$) e a estrutura eletrônica do estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$. No orbital $1s^2$ encontramos os elétrons fortemente ligados ao núcleo e que praticamente não participam das ligações químicas, chamados elétrons de caroço. Os 4 elétrons restantes ocupam os orbitais atômicos $2s^2 2p^2$ e são denominados elétrons de valência. Como a diferença de energia entre o nível superior $2p$ e inferior $2s$ no carbono é pequena comparada com a energia de ligação química, as funções de onda eletrônicas para os últimos quatro elétrons podem facilmente misturar-se umas com as outras mudando, portanto, a ocupação dos orbitais $2s$ e $2p$. A combinação destes orbitais atômicos é chamada hibridização ou hibridação e é exatamente este fenômeno que permite a formação das mais variadas estruturas de carbono (grafite, diamante, fulerenos e etc.).

Devemos destacar ainda que existem três possíveis hibridizações para o átomo de carbono, a saber: sp , sp^2 e sp^3 . A hibridização sp é formada pela mistura de um orbital s e um orbital p . Caracteriza-se por ser linear e apresentar ângulo de ligação igual a 180° , conforme a Figura 2.1(a). A sp^2 , por sua vez, é formada por um orbital s e dois orbitais p e também está contida num plano, mas o ângulo entre as ligações é de 120° (daí chamá-la trigonal plana, Figura 2.1(b)). Enfim, a hibridização sp^3 é tetraédrica e formada pela combinação de um orbital s com três orbitais p , com um ângulo de $109^\circ 28'$, (Figura 2.1(c)).

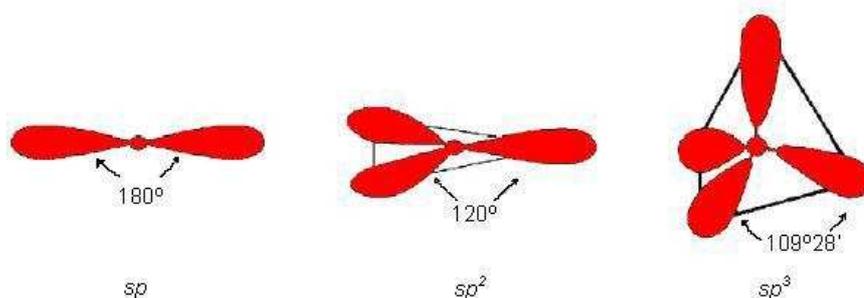


Figura 2.1: Representação esquemática das hibridizações sp , sp^2 e sp^3 do átomo de carbono [16].

Como já comentado anteriormente, devido as propriedades conferidas pelo fenômeno da hibridização o carbono pode ser encontrado em diversas formas alotrópicas, como descreveremos a seguir.

2.2 Formas alotrópicas do carbono

Além das nanoespumas e do grafeno, que só foram descobertos em 2004, o carbono possui cinco formas alotrópicas usuais. São elas: o carbono amorfo, grafite, diamante, fulerenos e nanotubos. As propriedades, morfologia e características destes compostos são completamente diferentes e podem ser explicadas em termos do modo em que os átomos de carbono estão ligados entre si na estrutura.

2.2.1 Grafite

O grafite é a forma alotrópica mais estável do carbono em temperatura ambiente e à pressão atmosférica. Sua estrutura cristalina consiste de átomos de carbono ligados formando uma rede hexagonal planar, cada uma dessas empilhada sobre as outras, formando assim uma estrutura tridimensional. No grafite pirolítico (HOPG), cada dois planos adjacentes se encontram deslocados de forma que um átomo do primeiro plano encontra-se no centro do hexágono do segundo plano (Figura 2.2). Dentro de cada folha de grafite, cada átomo de carbono se liga a outros três vizinhos através de ligações com hibridização sp^2 , formando ligações σ fortes de comprimento 1,42 Å. Entre os planos paralelos, as ligações são fracas do tipo π (interações de Van der Waals), de comprimento

3,35 Å. O grafite apresenta caráter semimetálico e é um razoável condutor de eletricidade devido a mobilidade dos elétrons nas fracas ligações.

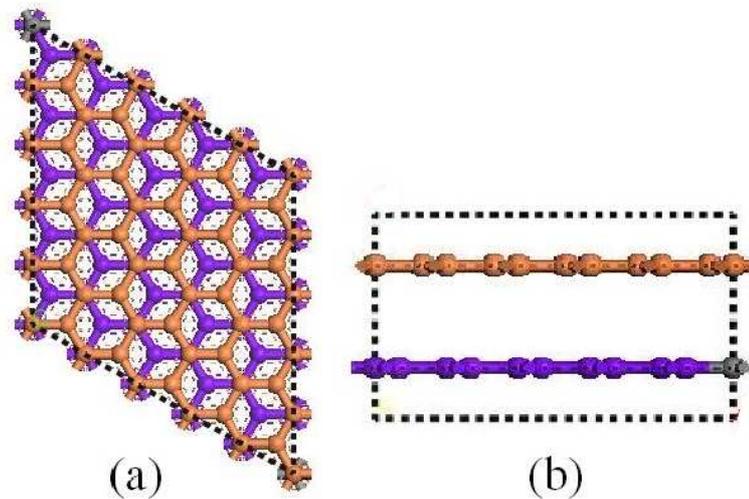


Figura 2.2: Estrutura cristalina do grafite: (a) vista superior e (b) vista lateral

2.2.2 Diamante

Sob pressões elevadas, o carbono adota a forma alotrópica de diamante, na qual cada átomo de carbono forma fortes ligações simples (C-C) com quatro outros átomos de carbono dispostos tetraedricamente em ângulos de $109,5^\circ$, com hibridização sp^3 , constituindo uma rede tridimensional, como podemos observar na Figura 2.3. A distância entre os átomos de carbono é de 1,54 Å, sendo que, com essa estrutura, o diamante é junto com o nitreto de boro cúbico (c-BN) e o grafeno, uma das substâncias mais duras conhecidas na natureza. Além disso, o diamante é um material isolante com um *gap* da ordem de 5,4 eV e reatividade química muito menor do que a do grafite, apresentando uma elevada condutividade térmica.

2.2.3 Carbono Amorfo

Uma outra fase muito conhecida do carbono é a amorfa, caracterizada pela falta de ordem de longo alcance na estrutura cristalina, com átomos em várias coordenadas, como ilustrado na Figura 2.4. Os materiais amorfos são de interesse tecnológico e

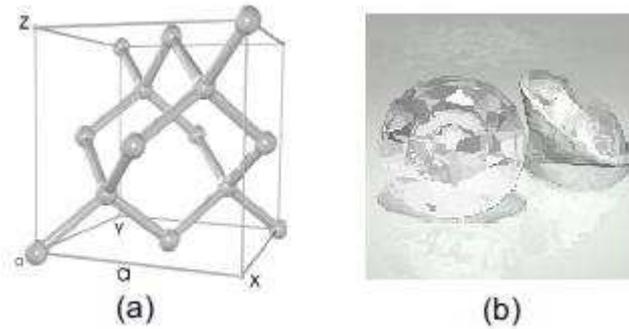


Figura 2.3: (a) Estrutura cristalina do diamante e (b) sua forma industrializada [17].

industrial, como em células de combustível e pigmentos, embora existam dificuldades no estudo teórico desses sistemas, o que justifica os esforços para se conhecer as estruturas e propriedades dos mesmos.

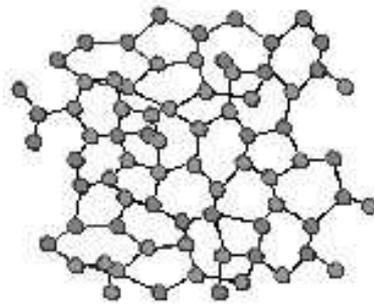


Figura 2.4: Imagem da estrutura atômica aleatória do carbono amorfo.

Até a década de 80 acreditava-se que o diamante e o grafite fossem as únicas formas alotrópicas do carbono com estrutura bem definida. Porém, novos alotropos do carbono com propriedades novas foram descobertos nos últimos anos, dentre os quais destacam-se os fulerenos e os nanotubos de carbono descobertos no século XX, e as nanoespumas e o grafeno sintetizados em pleno século XXI.

2.2.4 Fulerenos

No decorrer do ano de 1985, Harold W. Kroto, Robert F. Curl e Richard E. Smalley [1], descobriram uma nova forma alotrópica do carbono. De acordo com a literatura, os três procuravam simular as condições de nucleação dos átomos de carbono

nas estrelas gigantes vermelhas e verificar ser verdadeira a hipótese segundo a qual estes astros eram as fontes das moléculas de carbono de cadeias longas presentes no meio interestelar. O experimento realizado, conhecido como técnica de vaporização por laser, consistiu na vaporização de discos de grafite em rotação, mediante aquecimento pontual pela iluminação com laser de alta energia, numa atmosfera de hélio. Os *clusters* de carbono resultante desta operação foram resfriados, fotoionizados, e detectados num espectrômetro de massa de tempo de voo. Foram detectados aglomerados de carbono com quantidade variada de átomos.

Estes *clusters* de carbono foram rotulados de fulerenos em homenagem a um dos maiores arquitetos do século XX, o norte-americano Buckminster Fuller [18], que idealizou, entre outras coisas, o mais famoso domo geodésico do mundo (a homenagem foi concedida porque as macro-moléculas encontradas tinham formas similares aos domos projetados pelo famoso pensador). Esta experiência e a interpretação das propriedades destas novas estruturas rendeu aos cientistas o Prêmio Nobel de Química em 1996.

Do ponto de vista geométrico os fulerenos podem ser pensados como gaiolas ou poliedros regulares formados pela combinação de pentágonos e hexágonos. Do ponto de vista químico, os fulerenos são uma vasta família de nanomoléculas superaromáticas contendo carbonos hibridizados sp^2 , mas não de uma forma linear como no grafite, e sim de uma forma distorcida, sendo que os carbonos se inclinam sobre si mesmos e formam uma estrutura fechada.

O fulereno mais conhecido e estudado é o C_{60} , que contém 60 átomos de carbono assemelhando-se a uma bola de futebol, com 20 hexágonos, 12 pentágonos e diâmetro aproximado de 7 Å [1]. Nesta molécula o comprimento de uma ligação nos pentágonos é 1,45 Å, e entre dois hexágonos é de 1,42 Å. A hibridização é principalmente sp^2 porque cada carbono faz três ligações, uma dupla e duas simples, mas devido à curvatura há contribuição dos orbitais sp^3 . A diferença de energia entre o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) e o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO) no C_{60} é de aproximadamente 1,68 eV e sua simetria exige que os orbitais HOMO sejam 5 vezes degenerados e os orbitais LUMO sejam três vezes degenerados.

Na Figura 2.5 temos outras formas de fulerenos, formadas por diferentes quantidades de átomos de carbono, como o fulereno C_{20} , que apresenta somente 12 pentágonos

e nenhum hexágono.

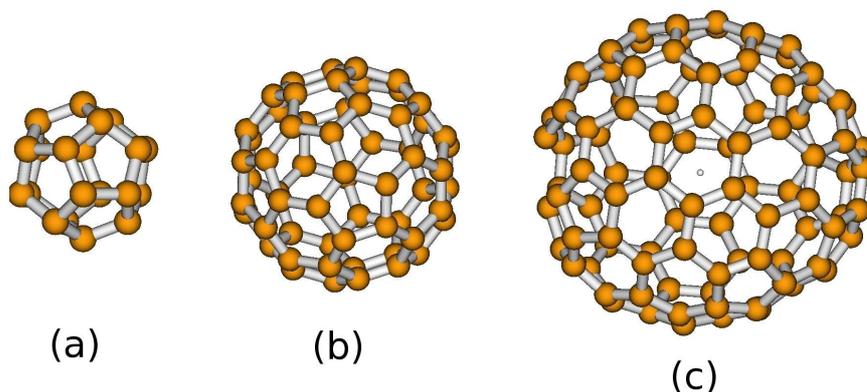


Figura 2.5: Estrutura cristalina dos fulerenos (a) C_{20} , (b) C_{60} e (c) C_{100} .

Atualmente os fulerenos são considerados a terceira forma mais estável do carbono, depois do diamante e do grafite e existe um grande interesse em estudar possíveis atividades biológicas destas moléculas com o objetivo de usá-las no campo da biomedicina. Apesar de serem altamente solúveis em benzeno, tolueno e 1, 2, 4 - triclorobenzeno, os fulerenos são, em geral, insolúveis nos mais conhecidos solventes biologicamente compatíveis. Sendo assim, torna-se necessário fazer modificações químicas ou funcionalizá-los a fim de adquirir a solubilidade desejada [19, 20]. Fulerenos funcionalizados com alguns grupos químicos podem ser utilizados como inibidores enzimáticos ou atuar no processo de clivagem do DNA quando induzidos por baixa luminosidade [21]. Podem ainda inibir os sítios ativos de proteases específicas do vírus HIV, diminuindo seu ciclo reprodutivo através de uma redução drástica da superfície hidrofóbica desta enzima ao ligar-se ao fulereno [22]. Mesmo quando há células infectadas, podem ter uma atividade antiviral reduzindo a infecção interagindo diretamente com o vírus [23]. Ainda atuam como um bom agente anti-microbiano intercalando e desestruturando as membranas celulares das bactérias [24].

Com relação as propriedades mecânicas, os fulerenos também têm atraído a atenção da comunidade científica. Estudos teóricos destes materiais predizem uma rigidez excepcional [25], capacidade ao suporte de carga [26] e possibilidade de formar sólidos mais duros que o diamante [27]. Trabalhos experimentais têm reportado que as moléculas C_{60} na estrutura *fcc* são extremamente estáveis a pressões hidrostáticas acima de 20 GPa [28], com outros estudos apontando a possibilidade de uma transição de fase de uma estrutura

cristalina *fcc* para uma estrutura *hcp* sob pressão uniaxial acima de 2.7 GPa [29]. Em virtude destas e muitas outras propriedades apresentadas por estas moléculas, será sempre muito útil e interessante o estudo de fulerenos interagindo com outros sistemas, tal como será apresentado nesta dissertação.

2.2.5 Grafeno

O grafeno é a parte bidimensional do grafite, formado por um único plano de átomos de carbono que estão unidos por ligações σ provenientes de orbitais híbridos tipo sp^2 , conforme mostra a Figura 2.6. Do ponto de vista teórico, este sistema é bem conhecido porque o mesmo serve de base para o estudo estrutural e eletrônico do grafite, dos fulerenos e dos nanotubos de carbono. Porém, os estudiosos argumentavam que uma folha de grafeno jamais poderia ser isolada experimentalmente, devido sua alta instabilidade mecânica gerada pela presença de ligações terminais abertas. Sendo assim, um grande avanço na Física da Matéria Condensada foi conseguido quando, em 2004, K. Novoselov e A. Geim [30] da Universidade de Manchester, obtiveram uma única folha de grafeno sobre uma superfície de SiO_2 , após esfoliação mecânica do grafite.

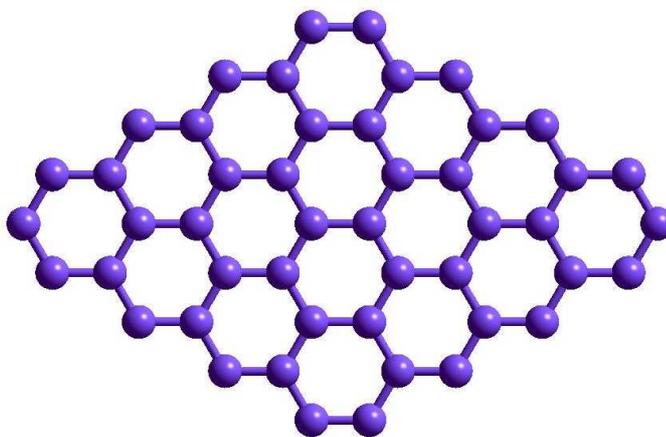


Figura 2.6: Ilustração de um fragmento do grafeno.

O grafeno apresenta propriedades eletrônicas mais controláveis que os nanotubos de carbono, e muitos projetam que uma eletrônica baseada no carbono poderá ser implementada usando o grafeno. Uma grande evidência desta potencialidade foi a fabricação recente do mais fino transistor do mundo por Ponomarenko e colaboradores [31]

utilizando o grafeno. O transistor de grafeno mede dez átomos de carbono de comprimento e possui a espessura de um único átomo.

2.2.6 Nanoespumas de Carbono

As nanoespumas de carbono são consideradas hoje em dia a quinta forma alotrópica do carbono. Foram descobertas em 2004 por uma equipe de físicos da Grécia, Austrália e Rússia liderados por Andrei V. Rode [32]. Este sistema consiste de agrupamentos de carbono interconectados de maneira aleatória com diâmetros médios entre 6 e 9 nanômetros, dispostos em uma estrutura em forma de teia. Foi observado que este novo material apresenta a menor densidade já relatada para um sólido, baixa condutividade elétrica, sendo também capaz de apresentar propriedades ferromagnéticas a temperatura ambiente (Figura 2.7)

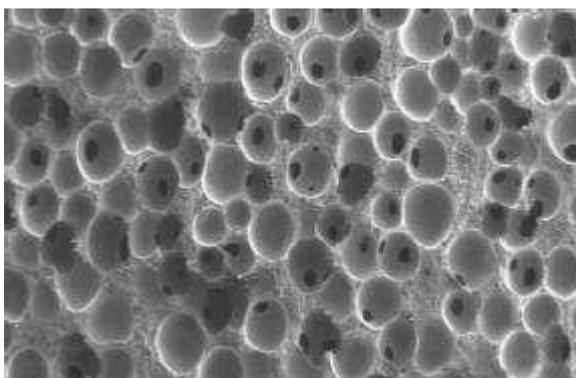


Figura 2.7: Imagem TEM de uma nanoespuma de carbono [17].

Segundo seus descobridores estas novas estruturas poderão ter aplicações medicinais no combate a certas doenças e também na área da spintrônica.

2.2.7 Nanotubos de Carbono

Em 1991, durante os estudos da superfície dos eletrodos de grafite utilizados num equipamento de descarga elétrica para a síntese de fulerenos, Sumio Iijima [2] observou a existência de compostos formados de múltiplas camadas de folhas de grafeno enrolados de forma cilíndrica, através da microscopia eletrônica (Figura 2.8) [33]. Era a

descoberta de uma nova família de alótropos do carbono, inicialmente denominados no jargão inglês como *buckytubes* e depois chamados de nanotubos de carbono (CNTs), devido à sua morfologia tubular com dimensões nanométricas. Dois anos depois da descoberta destes nanotubos de múltiplas camadas, MWCNTs (*multiwall carbon nanotubes*), foram sintetizados os nanotubos de camada única, os SWCNTs (*single-wall carbon nanotubes*), gerados de uma única folha de grafeno enrolada de forma cilíndrica [34]. A Figura 2.9 apresenta uma visão geométrica destes dois tipos de nanotubos de carbono.

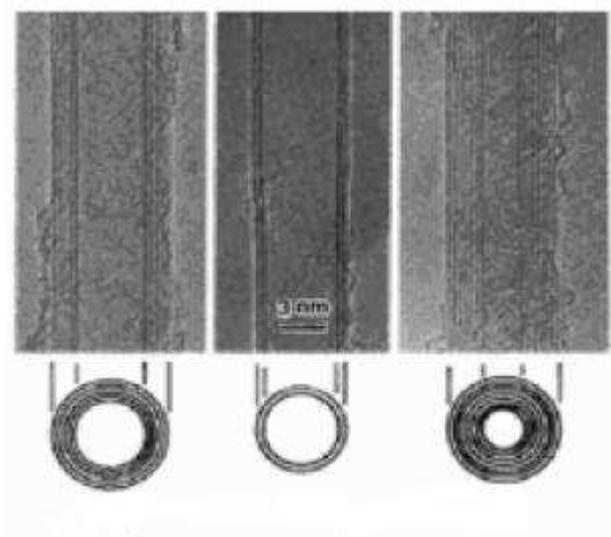


Figura 2.8: Imagens dos primeiros nanotubos obtidos por Iijima em um microscópio eletrônico de transmissão [33].

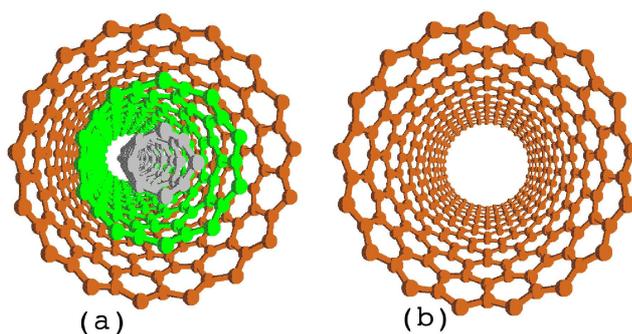


Figura 2.9: Representação geométrica dos nanotubos de carbono, (a) de camada múltipla (MWCNT) e (b) de camada única (SWCNT)

Devido à combinação de sua dimensionalidade (grande razão comprimento/diâmetro), estrutura e topologia, os nanotubos de carbono apresentam propriedades mecânicas e

eletrônicas notáveis, como veremos a seguir.

(i) Propriedades Estruturais dos SWCNTs

Uma maneira simples e didática de representar os SWCNTs, como já comentado, é considerar uma camada simples de grafite (grafeno) enrolada na forma de um cilindro oco ou ainda fechada por hemisférios de fulerenos. Na Figura 2.10 temos uma representação gráfica deste processo de formação.

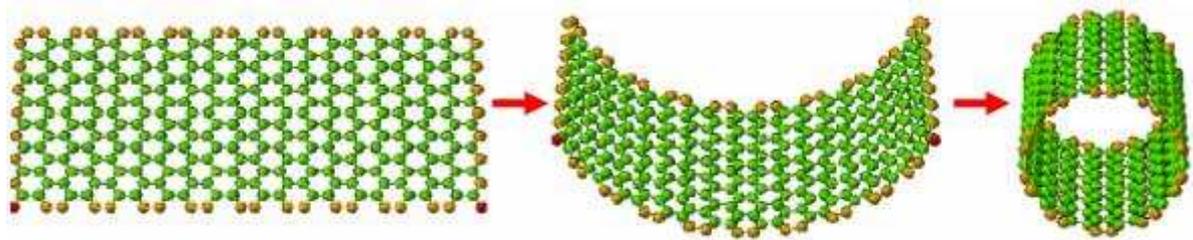


Figura 2.10: Representação didática da formação de um nanotubo de camada única (SWCNT) [16].

Uma vez que os SWCNTs podem ser considerados sistemas cristalinos, pode-se definir um vetor que conecta dois sítios cristalograficamente equivalentes sobre a camada do grafeno. Tal vetor é chamado de vetor quiral e sua direção determinará como o plano de átomos será enrolado em torno do eixo do tubo. Na Figura 2.11 o vetor quiral é definido pelo segmento \mathbf{OA} e o sentido de \mathbf{O} para \mathbf{A} , sendo importante destacar que o módulo deste vetor fornece o comprimento da circunferência associada a um nanotubo.

Seguindo a notação do trabalho de R. Saito e colaboradores [35], podemos escrever o vetor quiral \vec{C}_h , em termos dos vetores de rede do grafeno \vec{a}_1 e \vec{a}_2 (mostrados na parte inferior do canto direito na Figura 2.11), ou seja:

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

onde, n e m são inteiros e $0 \leq |m| \leq n$.

Na Figura 2.11 podemos observar que o vetor quiral pode ser escrito como $\vec{C}_h = 6\vec{a}_1 + 3\vec{a}_2$ com índices (6,3). É oportuno citar que o ângulo entre os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2

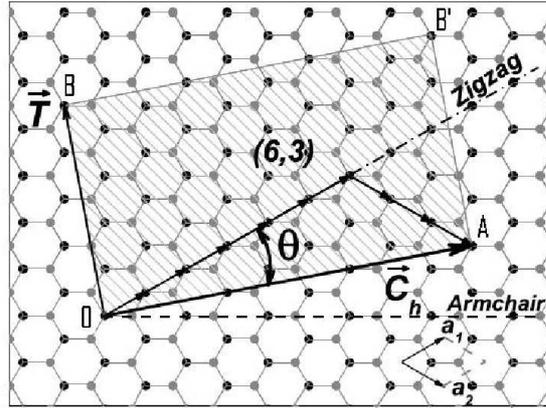


Figura 2.11: Célula unitária de um nanotubo de carbono (6,3) com os principais vetores de caracterização [36].

é 60° e que em termos das coordenadas x e y eles podem ser representados por:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) a \quad \text{e} \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) a \quad (2.2)$$

sendo o parâmetro de rede a definido como:

$$a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}a_{c-c} \quad (2.3)$$

onde $a_{c-c} = 1,421 \text{ \AA}$ é o comprimento da ligação carbono-carbono no grafeno, sendo este valor também utilizado para as ligações entre carbonos no nanotubo.

A partir da expressão para o vetor \vec{C}_h é possível calcular o diâmetro de um nanotubo, que também é um parâmetro utilizado para caracterizar tais estruturas:

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \quad (2.4)$$

Podemos observar da equação acima que o diâmetro do nanotubo é função apenas dos números inteiros n e m . Assim, de acordo com valores atribuídos a estes números, tem-se diferentes nanotubos.

Além do diâmetro do tubo, há uma outra grandeza de interesse associada com o vetor quiral: é o ângulo quiral. Este nada mais é que o ângulo entre o vetor quiral e a direção translacional definida pelo vetor \vec{a}_1 , como mostra a Figura 2.11. Este ângulo pode ser obtido facilmente da definição de produto escalar da álgebra linear. Matematicamente

podemos escrever:

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h||\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (2.5)$$

Tendo em vista as informações até aqui apresentadas, podemos distinguir três tipos de nanotubos de acordo com a direção em que são enrolados, a saber:

- Nanotubos armchair: têm essa denominação se $n = m \neq 0$ e possuem um ângulo quiral $\theta = 30^\circ$.
- Nanotubos zigzag: neste caso os nanotubos possuem $m = 0$ e $n \neq 0$ e ângulo quiral $\theta = 0^\circ$.
- Nanotubos quiral: Os nanotubos são tipo quiral se $n \neq m \neq 0$ e possuem um ângulo quiral $0^\circ < \theta < 30^\circ$.

Estes tubos podem ser vistos esquematicamente na Figura 2.12:

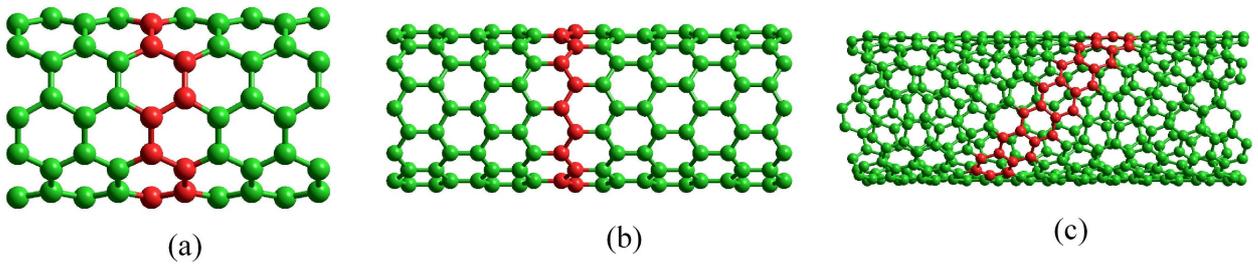


Figura 2.12: Estrutura esquemática dos SWCNTs: (a) armchair (5,5), (b) zigzag (10,0) e (c) quiral (10,6).

As informações que temos nos permitem agora definir o vetor de translação \vec{T} do nanotubo, cuja direção é paralela ao eixo do tubo e perpendicular ao \vec{C}_h , unindo o átomo de origem até o primeiro átomo cristalograficamente idêntico a ele. Tal vetor pode ser escrito em termos de \vec{a}_1 e \vec{a}_2 como:

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2. \quad (2.6)$$

Usando $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ e o fato de que t_1 e t_2 não tenham divisores comuns, exceto a unidade, obtemos expressões para t_1 e t_2 dadas por:

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R} \quad \text{e} \quad t_2 = -\frac{2n + m}{d_R}, \quad (2.7)$$

onde d_R é o máximo divisor comum de $(2m + n)$ e $(2n + m)$. Se introduzirmos d como máximo divisor de m e n , então d_R pode ser definido da seguinte maneira:

$$d_R = \begin{cases} d & \text{se } n - m \text{ não for múltiplo de } 3d \\ 3d & \text{se } n - m \text{ for múltiplo de } 3d \end{cases} \quad (2.8)$$

A célula unitária do nanotubo é definida então como sendo o retângulo O-B-B'-A na Figura 2.11, definido pelos vetores \vec{T} e \vec{C}_h . Também é importante destacar que o módulo do vetor de translação corresponde fisicamente ao comprimento do tubo, podendo ser expresso por:

$$|\vec{T}| = \frac{\sqrt{3} |\vec{C}_h|}{d_R} \quad (2.9)$$

Uma informação muitas vezes útil que pode ser obtida com o emprego dos vetores aqui definidos é o número de hexágonos por célula unitária, N_{hex} , isto é, a relação entre a área da célula unitária, definida pelos vetores quiral e de translação, e a área do hexágono, definida pelos vetores da base. Matematicamente podemos escrever:

$$N_{hex} = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2}{d_R} (n^2 + n \cdot m + m^2) \quad (2.10)$$

Uma vez que definimos os principais parâmetros de caracterização e conhecemos os vetores base que formam a rede direta dos nanotubos, estamos preparados para obter os vetores base que formam a sua rede recíproca e então definir a primeira zona de Brillouin (ZB), sendo este parâmetro fundamental quando se trata de determinar a estrutura eletrônica e aplicações destes materiais. Para realizar tal tarefa, vamos inicialmente definir os vetores da rede recíproca do grafeno \vec{b}_1 e \vec{b}_2 que podem ser estabelecidos a partir dos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 da rede real (expressões vistas anteriormente) por meio da relação:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.11)$$

onde δ_{ij} é a delta de Kronecker.

A partir da relação anterior podemos expressar os vetores da rede recíproca da seguinte maneira:

$$\vec{b}_1 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2} \vec{i} + \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{j} \right) \quad \text{e} \quad \vec{b}_2 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2} \vec{i} - \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{j} \right) \quad (2.12)$$

Na Figura 2.13 podemos visualizar as redes real e recíproca do grafeno. É importante notar a diferença de 90° entre a orientação dos hexágonos no espaço real (Figura 2.13 (a)) e no espaço recíproco (Figura 2.13 (b)).

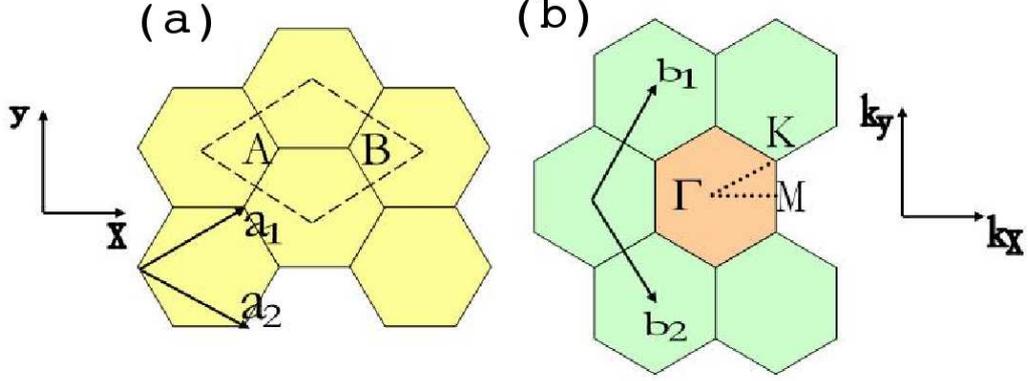


Figura 2.13: (a) Célula unitária e (b) zona de Brillouin do grafeno, definidas pelo losango pontilhado e pelo hexágono em laranja, respectivamente [35].

A primeira zona de Brillouin do grafeno é definida pelo hexágono sombreado na Figura 2.13 (b), onde são mostrados três pontos de alta simetria do espaço recíproco, ou seja, os pontos Γ , K e M localizados no centro, no vértice e no centro da aresta do hexágono, respectivamente.

Uma vez que definimos os vetores da rede recíproca do grafeno, podemos agora mapear a rede recíproca do nanotubo através dos vetores base \vec{K}_1 e \vec{K}_2 , obtidos da relação $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi \delta_{ij}$, onde \vec{R}_i são os vetores base da rede direta, \vec{C}_h e \vec{T} para $i = 1$ e 2 respectivamente, e \vec{K}_j são os vetores base da rede recíproca. Os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 podem então ser escritos como:

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2) \quad \text{e} \quad \vec{K}_2 = \frac{1}{N}(mb_1 - nb_2), \quad (2.13)$$

onde \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores da rede recíproca definidos anteriormente. A Figura 2.14 mostra a rede recíproca de um nanotubo (6,3) cuja célula unitária foi mostrada anteriormente na Figura 2.11.

A partir da relação $\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi$ obtemos os módulos dos vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 , ou seja:

$$|\vec{K}_1| = \frac{2}{d_t} \quad \text{e} \quad |\vec{K}_2| = \frac{2\pi}{|\vec{T}|} \quad (2.14)$$

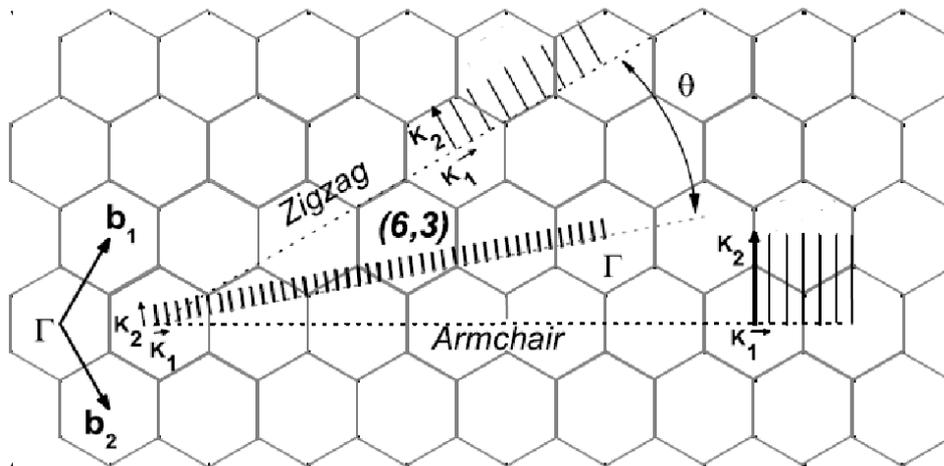


Figura 2.14: Espaço recíproco para o nanotubo (6,3) onde se observa os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 e as linhas de corte que formam a zona de Brillouin. As linhas pontilhadas representam as direções do vetor \vec{K}_1 para os nanotubos armchair e zigzag [36].

onde d_t é o diâmetro do nanotubo.

Devido à condição de contorno $\Psi(0) = \Psi(C_h)$, para as funções de onda (de elétrons ou fônons) ao longo da circunferência, e à dimensão nanométrica do tubo, observa-se a quantização do vetor de onda \vec{k} na direção circunferencial \vec{K}_1 . Este fato é justamente o ponto chave para se explicar as incríveis propriedades eletrônicas observadas nos nanotubos de carbono.

(ii) Propriedades Eletrônicas dos SWCNTs

O grafeno é o modelo inicial mais simples a partir do qual podemos compreender muitos dos incríveis fenômenos que ocorrem nos nanotubos de carbono. Esta estrutura pode ser considerada como ponto de partida tanto para a determinação estrutural (como descrevemos na seção anterior), quanto para o estudo das propriedades eletrônicas, mecânicas e térmicas dos SWCNTs.

A folha de grafeno é um semiconductor de *gap* nulo (semimetal), onde a estrutura eletrônica próxima à energia de Fermi é dada por uma banda preenchida π e uma banda vazia π^* . Usando o teorema de Bloch para impor condições de contorno nas funções de onda atômicas e resolvendo a equação de autovalores de Schrödinger para o grafeno através do método de Hückel [35] obtemos que a energia em duas dimensões será

da forma:

$$E_{2D} = E_0 \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos^2 \left(k_y \frac{a}{2} \right) + 4 \cos \left(k_y \frac{a}{2} \right) \cos \left(k_x \frac{a}{2\sqrt{3}} \right)} \quad (2.15)$$

onde k_x e k_y são os vetores de onda permitidos na primeira zona de Brillouin.

Nesta equação E_0 é a energia referente aos níveis $2p$ dos átomos de carbono. O termo de *hopping* γ_0 corresponde a energia cinética de um elétron transferido de um orbital para outro, sendo um parâmetro do modelo que deve ser ajustado com base em resultados experimentais ou cálculos de primeiros princípios, apresentando o mesmo valor para todos os átomos, já que a estrutura não apresenta diferenças entre as ligações C-C.

Baseado neste modelo, na Figura 2.15 temos a relação de dispersão tridimensional para o grafeno em relação às direções \vec{k}_x e \vec{k}_y , bem como a projeção desta relação de dispersão nas direções Γ MK.

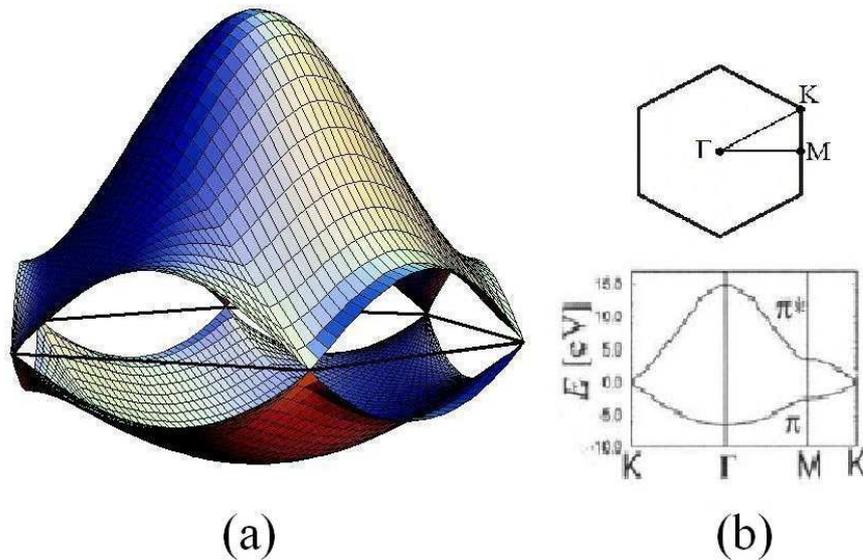


Figura 2.15: (a) Relação de dispersão tridimensional do grafeno na primeira zona de Brillouin e (b) a projeção das linhas de alta simetria ao longo do plano bidimensional [35].

Ainda nesta figura (Figura 2.15) observamos a existência do cruzamento de bandas no ponto K, o que explica o fato do grafeno ser um semicondutor de *gap* nulo.

Em primeira aproximação, a estrutura eletrônica do nanotubo pode ser obtida a partir destas considerações, tendo em vista que o número de estados permitidos para um SWCNT pode ser analisado dentro da primeira ZB do grafeno.

Sendo assim, um modo fácil de obter as relações de dispersão dos nanotubos de alta simetria (armchair e zigzag), seria encontrar as condições cíclicas de contorno [37] (que ocorrem em direções diferentes para os dois tubos) e substituí-las na relação de dispersão do grafeno.

Para os nanotubos armchair, a condição cíclica de contorno ocorre na direção \vec{k}_x . Como $n = m$ para todos estes nanotubos, então:

$$\vec{k}_x \cdot \vec{C}_h = |\vec{k}_x| |\vec{C}_h| \cos \theta \quad (2.16)$$

Utilizando a relação fornecida pelo Teorema de Bloch ($\vec{k} \cdot \vec{C}_h = 2\pi q$), obtemos os valores de \vec{k}_x para estes tubos, ou seja:

$$|\vec{k}_x| = \frac{2\pi q}{n\sqrt{3}a} \quad (2.17)$$

Para os nanotubos zigzag ($m = 0$), as condições cíclicas de contorno ocorrem na direção de \vec{k}_y e utilizando o mesmo raciocínio, obtemos:

$$|\vec{k}_y| = \frac{2\pi q}{na} \quad (2.18)$$

Substituindo os valores de \vec{k}_i dados pelas equações 2.17 e 2.18 na relação de dispersão para o grafeno, podemos derivar as relações de dispersão para os nanotubos de alta simetria:

- armchair

$$E_{2D} \rightarrow E_{1D}^{armchair} = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos^2 \left(\frac{ka}{2} \right) + 4 \cos \left(\frac{q\pi}{n} \right) \cos \left(\frac{ka}{2} \right)} \quad (2.19)$$

onde $-\pi \leq ka \leq \pi$ e $q = 1, \dots, 2n$.

- zigzag

$$E_{2D} \rightarrow E_{1D}^{zigzag} = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos^2 \left(\frac{q\pi}{n} \right) + 4 \cos \left(\frac{\sqrt{3}ka}{2} \right) \cos \left(\frac{q\pi}{n} \right)} \quad (2.20)$$

onde $-\frac{\pi}{\sqrt{3}} \leq ka \leq \frac{\pi}{\sqrt{3}}$ e $q = 1, \dots, 2n$.

Nas equações 2.19 e 2.20 consideramos a energia dos orbitais $2p$ igual a zero. Da mesma forma que para o grafeno, o termo de *hopping* (γ_0) é o mesmo para todos os

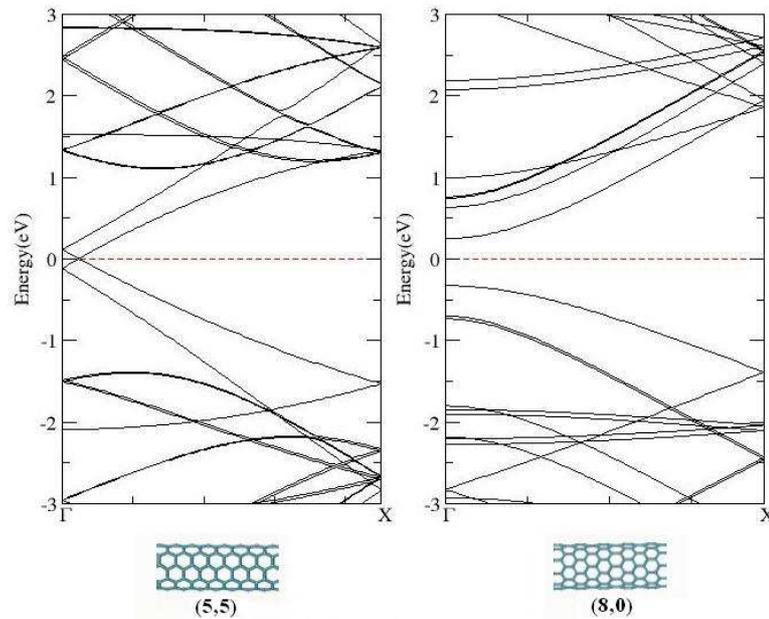


Figura 2.16: Estrutura de bandas dos nanotubos (5,5) e (8,0).

átomos de carbono. A Figura 2.16 mostra a relação de dispersão para os nanotubos (5,5) e (8,0) ao longo da direção Γ -X (Figura 2.13 b)), com base neste modelo teórico.

Como é mostrado na Figura 2.14, a zona de Brillouin do nanotubo é formada por linhas discretas que representam os vetores de onda permitidos. Quando um destes vetores de onda passa pelo vértice de um hexágono, ou seja, pelo ponto K da rede recíproca do grafeno, o nanotubo é metálico (condutor), uma vez que as bandas de valência e de condução do grafeno se tocam nesse ponto. Caso contrário, ou seja, quando não há linhas de corte passando pelo ponto K, o nanotubo é semiconductor. Estas afirmações podem ser visualizadas na Figura 2.17

Baseado neste raciocínio é possível mostrar que geometricamente $2/3$ dos nanotubos são semicondutores e $1/3$ são metálicos, como ilustrado na Figura 2.18

Matematicamente é possível demonstrar que a condição para um nanotubo ser metálico é dada por: $2n + m = 3p$ ou, equivalentemente $n - m = 3p$, onde p é um número inteiro. Estas relações mostram que todos os nanotubos armchair (n,n) são metálicos e que os zigzag $(n,0)$ serão metálicos sempre que n for múltiplo de 3. Este resultado, entretanto, só é exato para nanotubos de diâmetro grande. Para nanotubos de diâmetros pequenos ($d_t < 1,2$ nm), efeitos de curvatura geram modificações na estrutura.

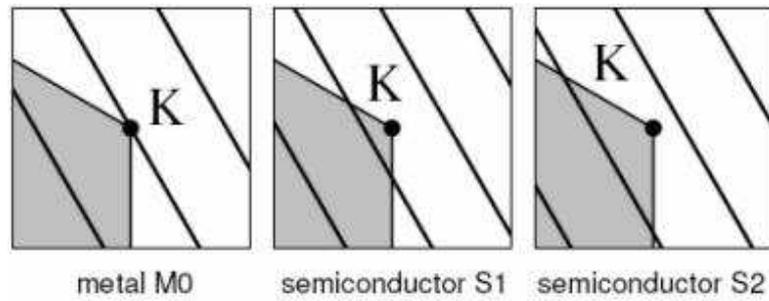


Figura 2.17: Três configurações diferentes de linhas de corte nas proximidades do ponto K. A primeira configuração (da esquerda para a direita) corresponde ao caso dos nanotubos metálicos e as duas últimas, correspondem a nanotubos semicondutores do tipo S1 e S2, respectivamente [38].

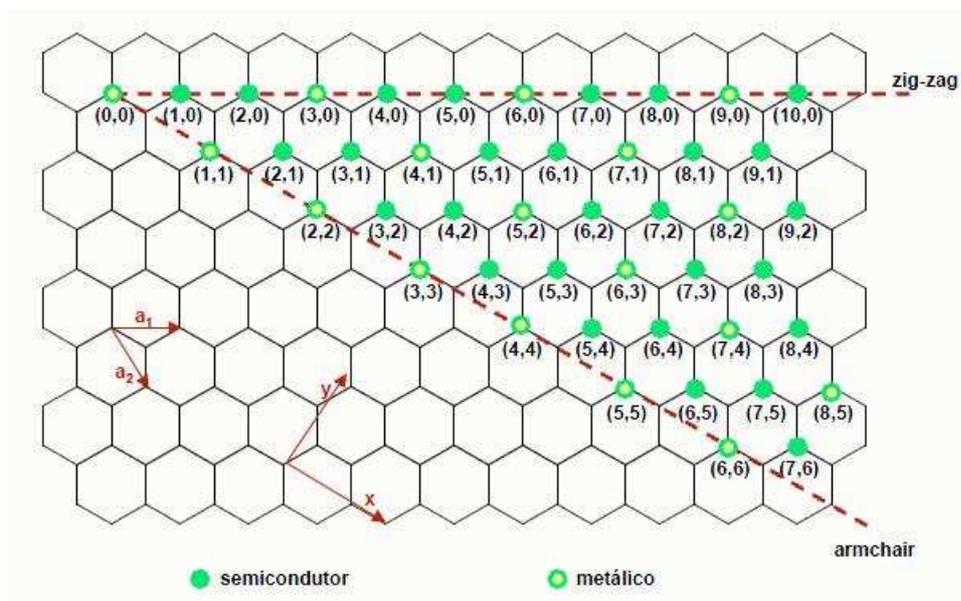


Figura 2.18: Resumo das propriedades condutoras para alguns nanotubos. Podemos observar que 1/3 dos nanotubos são metálicos e 2/3 são semicondutores conforme previsões teóricas [39].

(iii) Propriedades Mecânicas e Térmicas dos SWCNTs

Devido à ligação C-C presente no grafite, esse material quando considerado os seus planos de grafeno é um dos mais duros da natureza [40]. Desta forma, os CNTs por serem formados por folhas de grafeno, são também fortes candidatos a materiais fortes e rígidos, em termos de tensão aplicada e módulo elástico. As previsões teóricas com relação

as propriedades mecânicas foram confirmadas em laboratório [41], e observou-se que eles são cinquenta vezes mais rígidos que o aço, podendo ser torcidos e dobrados sem que haja rompimento [42]. Isto possibilita que grandes quantidades de CNTs possam ser utilizadas para construções de fios longos, resistentes, fortes e ultra-leves para veículos espaciais, para sustentação de pontes, reforço em estruturas de edifícios à prova de terremotos e também como revestimentos de estruturas mecânicas fortemente tensionadas como aviões, carros de corrida, cabos de elevadores, etc [43]. Outra propriedade interessante destas estruturas é a sua baixa densidade ($1,3 \text{ g/cm}^3$) que os tornam bastante leves quando comparados a outros materiais [44], sendo portanto, úteis para fabricação de roupas e materiais esportivos, coletes balísticos e até elevadores espaciais [45].

Além das propriedades mecânicas e eletrônicas, os nanotubos de carbono exibem uma extraordinária condutividade térmica ao longo do eixo e um razoável isolamento através da lateral [44]. Uma prova desta afirmação foi a demonstração experimental que um SWCNT isolado apresenta a maior condutividade térmica já observada para um material [33]. Em virtude disto, estas estruturas têm sido utilizadas para melhorar as propriedades térmicas de poliestirenos [41], sendo reportado que a adição de $\sim 0,01 \%$ em massa de nanotubos a matrizes de poliestirenos podem aumentar a condutividade térmica do material em até 10 ordens de grandeza [46]. Por fim, deve-se ressaltar que embora as expectativas com relação as propriedades dos nanotubos de carbono sejam altas, as principais dificuldades refere-se aos processos de síntese, purificação e manipulação, no sentido de se conseguir isolar quantidades suficientes de nanotubos de alta pureza e com qualidade estrutural que possam ser produzidas em larga escala para produção industrial.

2.3 Síntese dos CNTs

Para termos acesso a todas as propriedades dos nanotubos de carbono, precisamos dispor de métodos ou técnicas para produzi-los de forma controlada e eficiente. Dentre os métodos usados atualmente os que apresentam resultados mais promissores são: descarga por arco voltaico, ablação por laser e deposição de vapor químico.

O método de Descarga por Arco Elétrico, inicialmente utilizado para produzir fulerenos, é o mais comum e possivelmente a forma mais fácil de se obter nanotubos. Tal

técnica baseia-se na sublimação do carbono contido em um eletrodo positivo devido às altas temperaturas causadas pela descarga em uma câmara resfriada a água contendo um gás inerte a baixa pressão. O método de descarga por arco produz tanto SWCNTs quanto MWCNTs e foi usado por Iijima na obtenção dos primeiros nanotubos registrados [33].

No processo de Ablação à Laser o carbono é vaporizado pela irradiação de um laser na superfície de um disco de grafite em um fluxo de gás inerte presente na câmara. Os nanotubos desenvolvem-se aderidos as superfícies resfriadas da câmara quando o carbono vaporizado condensa. Tal técnica produz tanto nanotubos de paredes simples quanto nanotubos de paredes múltiplas e é similar ao método de descarga por arco elétrico, já que ambos utilizam o mesmo gás como atmosfera para o crescimento dos nanotubos e a mesma mistura de metais de transição como catalisadores. Por fim deve-se ressaltar que é a técnica mais cara, entretanto consegue produzir SWCNTs com um controle mais preciso do diâmetro.

A técnica Deposição de Vapor Químico é a mais antiga (desenvolvida em 1959) e a mais barata, mas somente foi usada para sintetizar nanotubos de carbono em 1993. O processo de crescimento envolve a reação de decomposição de um vapor ou gás precursor contendo átomos de carbono, geralmente um hidrocarboneto, na presença de um catalizador metálico (metais de transição, tais como Fe, Ni e Co). Os nanotubos crescem com o diâmetro determinado pelo tamanho da nanopartícula catalisadora devido à presença de uma atmosfera gasosa contendo carbono.

Em síntese, podemos afirmar que todos os três processos usam os mesmos ingredientes, porém de maneiras diferentes: Uma fonte de carbono, que pode ser tanto sólida como gasosa, um método para aquecer o carbono que será liberado da fonte e torná-lo disponível para o crescimento dos nanotubos, e um material catalizador para iniciar o processo do crescimento (o método de descarga por arco só necessita de catalizador quando for produzir nanotubos de parede simples).

2.4 Alteração das Propriedades Eletrônicas de sistemas formados por CNTs

Como já foi comentado, os nanotubos de carbono apresentam-se como materiais para possíveis aplicações tecnológicas, tendo em vista sua capacidade de interagir com os mais diversos tipos de sistemas moleculares e serem sensíveis à presença de diversas moléculas. Entretanto, quase todas as aplicações dessas nanoestruturas requerem modificações químicas a fim de controlar ou mudar suas propriedades. A interação dos nanotubos com as espécies dopantes pode ser não-covalente (sistemas que interagem fracamente) e covalente (sistemas que interagem fortemente com os nanotubos de carbono gerando modificações significativas nas suas propriedades). Há três principais formas de dopagem: dopagens exoédricas (intercalação), dopagens endoédricas (encapsulamento) e dopagens substitucionais.

A dopagem substitucional ocorre quando átomos de carbono são removidos da parede dos CNTs e substituídos por outros átomos tais como B, N, Si e até mesmo P [47]. Em geral, os átomos substituídos comportam-se da mesma forma que o carbono no que diz respeito a hibridização, a fim de garantir a estabilidade da estrutura, mas induzem propriedades completamente diferentes em relação a estrutura eletrônica original.

A dopagem exoédrica ou intercalação acontece quando átomos ou moléculas são colocados entre os CNTs quando estes se encontram agrupados em *bundles*. Trabalhos experimentais e teóricos têm mostrado a capacidade dos feixes de SWCNTs de interagir com metais alcalinos [48, 49], moléculas gasosas [50], poluentes [51, 52] e até mesmo moléculas orgânicas [53, 54].

Por fim, a dopagem endoédrica ocorre quando compostos são introduzidos dentro das cavidades das nanoestruturas. Nos CNTs, a descoberta da propriedade de capilaridade dos tubos desencadeou uma nova área de pesquisa, sendo possível encapsular moléculas, átomos e até estruturas cristalinas 1D no interior dos nanotubos.

Foi dentro desta perspectiva que em 1998 Smith e colaboradores [3] fizeram a primeira observação experimental de fulerenos encapsulados em nanotubos de carbono, denominados na literatura a partir de então como *peapods*, durante a purificação e tratamento térmico de SWCNTs sintetizados pela técnica de ablação à laser. Esta nova

classe de nanoestruturas é comumente designada por $C_q@(n,m)$, onde C_q indica o tipo de fulereno analisado (geralmente o C_{60}) e (n,m) são os índices de Hamada utilizados para caracterizar os nanotubos. A partir do ano 2000 quando a produção em massa dos *peapods* passou a ser satisfatoriamente realizada, diversos trabalhos teóricos e experimentais foram realizados para investigar as propriedades destes sistemas.

Por exemplo, experimentais [55] informaram mudanças na resistividade elétrica e condutividade térmica dos nanotubos preenchidos com moléculas C_{60} devido a um aumento da quantidade de fônons no sistema. Ainda nesta linha, medidas óticas [56] foram realizadas para verificar as propriedades eletrônicas, o grau de pureza das amostras e a proporção de preenchimento dos fulerenos em nanotubos pré-selecionados. Considerando as propriedades eletrônicas e óticas T. Pichler e colaboradores [57] informaram que a forma global das respostas dos SWCNTs e dos *peapods* é muito similar, mas com uma diferença distinta na estrutura fina.

Vários estudos teóricos foram também realizados. O método de Monte Carlos foi usado por M. Hodak e L. A. Girifalco [58] para estudar a capacidade térmica e os arranjos internos de *peapods* $C_{60}@(10,10)$ e $C_{60}@(15,15)$. Em um outro artigo [59], os mesmos autores estudaram a energia mínima das configurações das moléculas de C_{60} dentro de SWCNTs. Além do C_{60} , outros fulerenos foram investigados através de simulações de dinâmica molecular [60], demonstrando-se que o arranjo interno destas moléculas dentro dos tubos depende do tipo de fulereno e da quiralidade do SWCNT analisado. O mecanismo de formação dos *peapods* também foi investigado [61], sendo observado que a criação de um defeito na parede do tubo pode tornar o efeito do encapsulamento dos fulerenos mais eficiente.

Além dos trabalhos citados acima que estudam o arranjo interno e as propriedades dos fulerenos dentro dos nanotubos de carbono, existem também trabalhos que estudam a interação dos *peapods* com outros elementos. Sendo assim tem sido reportado *peapods* interagindo com metais [62, 63, 64], oxigênio [65] e até moléculas orgânicas [66].

Uma outra forma de funcionalização destas estruturas é através da aplicação de pressão, sendo que Kawasaki e colaboradores [67] investigaram através de difração de raio-X as propriedades estruturais de uma amostra de C_{60} @SWCNT sob pressão de até 25 GPa. Foi observado que a distância entre os fulerenos diminui com a pressão aplicada

de 0.956 nm em 0.1 MPa a 0.845 nm em 25 GPa, este fato segundo os autores do projeto, indica que é possível ocorrer a polimerização das moléculas C_{60} dentro dos tubos a temperatura ambiente. Ainda nesta linha, Chorro [68] e colaboradores demonstraram que as reações químicas que levam a polimerização das moléculas de C_{60} dentro dos nanotubos são ativadas termicamente, sendo possível a construção de um cristal polimérico unidimensional dentro dos tubos sob baixas pressões e através do controle da temperatura.

A. N. Sohi e R. Naghdabadi [69] utilizando o modelo de camada elástica contínua analisaram a estabilidade de *peapods* $C_{60}@ (10,10)$ isolados, sob pressão hidrostática e concluíram que a pressão hidrostática crítica é menor nos *peapods* do que no nanotubo de carbono correspondente e depende da distância dos fulerenos dentro dos tubos. Estes dois pesquisadores ainda investigaram a estabilidade axial dos mesmos *peapods* [14] citados acima, e concluíram que a rigidez axial pode ser controlada através da aplicação de pressão hidrostática nas paredes destes sistemas.

Tendo em vista o que foi exposto até o presente momento, a motivação do nosso trabalho está baseada nas propriedades físicas únicas e nas potenciais aplicações que têm sido propostas para *peapods* de carbono, tais como nanocanos [70], sensores químicos [71], recipientes de pressão em nanoescala e autoclaves (aparelho utilizado para esterilizar artigos através do calor húmido sob pressão) [72]. A maioria destas aplicações envolvem carregamento mecânico e conseqüentemente a necessidade de avaliação das propriedades elásticas e estruturais dos *peapods* isolados ou em *bundles*.

3 Fundamentação Teórica

3.1 Introdução

Simulações precisas das propriedades dos sólidos e moléculas reais requerem uma excelente representação do comportamento dos componentes de tais sistemas, para que as predições possam ser feitas com razoável nível de confiança.

É importante ressaltar que nas últimas décadas, tem-se utilizado os métodos computacionais aplicados a mecânica quântica com o intuito de resolver a equação de Schrödinger para um sistema com um número razoável de partículas, fazendo-se uso de algumas aproximações. Algumas destas aproximações, que são utilizadas no programa SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms*) [73, 74] para a realização dos cálculos desta Dissertação, serão brevemente discutidos ao longo deste capítulo.

3.2 A Equação de Schrödinger para Sistemas de muitos corpos

Através da resolução da equação de Schrödinger e obtenção da função de onda correspondente $\Phi(\vec{r}, \vec{R})$, podemos determinar o estado de um sistema, conhecer as propriedades físicas e químicas e então deduzir os valores esperados de grandezas físicas relevantes para a sua caracterização. Tal função de onda é obtida através da solução da equação de Schrödinger independente do tempo, cuja forma é dada pela seguinte expressão:

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

sendo que \vec{r} representa as posições dos elétrons, \vec{R} as posições dos núcleos do sistema em estudo e $\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})$ é o operador hamiltoniano cuja expressão, em unidades atômicas é dada

por:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \frac{\vec{P}_k^2}{2M_k} + \frac{1}{2} \sum_{kk'} \frac{Z_k Z_{k'}}{|\vec{R}_k - \vec{R}_{k'}|} + \sum_i \frac{\vec{P}_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{ki} \frac{Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (3.2)$$

onde, M_k é a massa do núcleo k , Z_k e $Z_{k'}$ a carga dos núcleos k e k' , respectivamente. Podemos ainda reescrever a equação 3.2 em uma forma mais simplificada, obedecendo a sequência dos termos apresentados anteriormente:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = T_n(\vec{R}) + V_{nn}(\vec{R}) + T_e(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{ne}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.3)$$

com $T_n(\vec{R})$ o operador de energia cinética nuclear, $V_{nn}(\vec{R})$ o operador de energia potencial repulsiva núcleo-núcleo, $T_e(\vec{r})$ o operador de energia cinética eletrônica, $V_{ee}(\vec{r})$ o operador da energia potencial repulsiva elétron-elétron e $V_{ne}(\vec{r}, \vec{R})$ o operador referente à atração elétron-núcleo.

É importante destacar que a equação 3.1 admite solução exata apenas para átomos hidrogenóides (sistemas simples). A solução para sistemas mais complexos (tais como moléculas e sólidos) exige o uso de aproximações teóricas juntamente com métodos computacionais vinculados à mecânica quântica, como descreveremos a seguir.

3.3 Aproximação de Borh-Openheimer

É conhecido que as velocidades eletrônicas são pelo menos mil vezes maiores do que as nucleares. Sendo assim, a primeira aproximação que se pode fazer em qualquer aplicação de mecânica quântica a moléculas e sólidos é considerar a separação dos movimentos nuclear e eletrônico. Em outras palavras, é razoável considerar que, a cada momento ao longo do movimento de rotação e vibração dos núcleos, a distribuição eletrônica espacial, instantaneamente se ajusta às correspondentes posições nucleares, de modo a manter mínima a energia do sistema.

As idéias apresentadas acima constituem a chamada aproximação de Born-Oppenheimer [75, 76] que nos permite escrever o hamiltoniano na equação 3.3 apenas pela parte eletrônica da seguinte maneira:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{H}_{el}(\vec{r}, \vec{R}) = T_e(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{ne}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.4)$$

A solução da equação 3.1 com o hamiltoniano eletrônico \hat{H}_{el} , será

$$\hat{H}_{el}\Psi(\vec{r}) = E_{el}\Psi(\vec{r}) \quad (3.5)$$

onde $\Psi(\vec{r})$ é a função de onda dos N elétrons do sistema que deve estar normalizada e deve satisfazer o princípio de exclusão de Pauli. A parte nuclear (movimento dos núcleos) pode ser tratada posteriormente com os núcleos movendo-se em uma densidade de carga fixa ou média.

Deve-se observar ainda que para um sistema de muitos elétrons, a solução exata da equação 3.5, onde a interação coulombiana entre os elétrons e entre elétrons e núcleo está presente, é impraticável. Portanto, para resolver esta equação, faz-se necessário o uso de métodos numéricos, dentre os quais podemos destacar o método de Hartree-Fock (HF) [77] que transforma o problema de N corpos em N problemas de um corpo, substituindo a influência da interação coulombiana sobre um dado elétron do sistema por um campo médio. Outros métodos numéricos que também podem ser utilizados para resolver este problema são: CI (do inglês *Configuration Interaction* [78] e MBPT (do inglês *Many Body Perturbation Theory* [78]).

Entretanto, existe um outro método muito poderoso, conhecido como Teoria do Funcional da Densidade (do inglês *Density Functional Theory* - DFT). Esse método resolve a equação 3.5 para o estado fundamental do sistema, em que o objeto de interesse é a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ e não mais a função de onda $\Psi(\vec{r})$. Com a DFT, ao invés de encontrarmos a função de onda Ψ , quando resolvemos a equação de Schrodinger, encontramos a densidade eletrônica de tal sistema e assim, ao invés de escrever a equação de Schrodinger de N elétrons com uma função de onda com $3N$ variáveis, ela é escrita como uma equação da densidade eletrônica, com somente três variáveis.

Nesta dissertação optamos pelo método DFT, tendo em vista que o mesmo apresenta um tempo de execução e custo computacional relativamente baixos fornecendo resultados com razoável nível de precisão .

3.4 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade foi proposta por Hohenberg e Kohn em 1964 [79]. Em 1965 num trabalho de Kohn e Sham [80] foi apresentado um formalismo para

a DFT que permitiu aumentar sua aplicabilidade na solução de problemas de estrutura eletrônica [79].

Esta teoria é uma alternativa aos métodos de correlação eletrônica baseados no modelo Hartree-Fock. Sua principal vantagem, como já foi comentado, deve-se ao equilíbrio entre o custo computacional e o grau de precisão obtido nos cálculos realizados.

O trabalho de Hohenberg- Kohn está fundamentado em dois teoremas (cuja prova pode ser encontrada na referência [78]), que em linhas gerais fornece:

Teorema 1: *O potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, a menos de uma constante aditiva.*

Teorema 2: *A energia do estado fundamental $E[\rho(\vec{r})]$ é mínima para a densidade $\rho(\vec{r})$ exata.*

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

$$E[\rho(\vec{r})] = \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \quad (3.6)$$

onde $F[\rho(\vec{r})]$ é um funcional universal, válido para qualquer sistema de elétrons e qualquer potencial externo e é dado por:

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + U[\rho(\vec{r})] \quad (3.7)$$

sendo $T[\rho(\vec{r})]$ a energia cinética dos elétrons presentes no sistema e $U[\rho(\vec{r})]$ representa todos os efeitos provenientes da interação elétron-elétron, bem como as correções na energia devida aos efeitos quânticos de troca e correlação.

Tendo em vista o que foi discutido até o presente momento, podemos ressaltar que estes dois teoremas nos garantem que encontrada a densidade de carga, as principais propriedades do sistema no estado fundamental estarão descritas. A densidade de carga é determinada resolvendo-se as equações de Kohn-Sham que serão descritas a seguir.

3.4.1 Equações de Kohn-Sham

Uma vez que os dois teoremas de Hohenberg e Kohn foram bem estabelecidos, observamos da equação 3.7 que a grande dificuldade para se obter a energia do estado

fundamental reside em construir o funcional $F[\rho(\vec{r})]$. Para realizar esta tarefa e facilitar a manipulação das equações permitindo uma maior compreensão do problema, vamos separar a parte clássica da parte quântica, escrevendo o funcional universal da seguinte forma:

$$F[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}d^3\vec{r}' + G[\rho(\vec{r})], \quad (3.8)$$

onde o primeiro termo na equação 3.8 refere-se as interações coulombianas e $G[\rho(\vec{r})]$ é um funcional universal que representa todos os efeitos quânticos. Substituindo a equação 3.8 na equação 3.6, $E[\rho(\vec{r})]$ assume a seguinte forma:

$$E[\rho(\vec{r})] = \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}d^3\vec{r}' + G[\rho(\vec{r})] \quad (3.9)$$

Em 1965, Kohn e Sham [80] propuseram uma aproximação para $G[\rho(\vec{r})]$, substituindo o problema original de vários corpos interagentes por um problema auxiliar com partículas independentes. Tal aproximação ficou conhecida como *ansatz* (aproximação matemática para facilitar a solução de uma equação ou outro problema) de Kohn e Sham [78], (ver Figura 3.1).

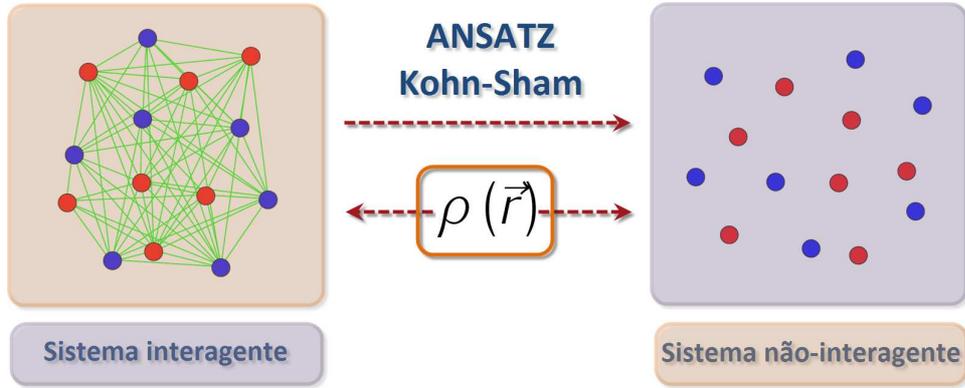


Figura 3.1: Figura ilustrativa para representar o *ansatz* de Kohn-Sham.

O *ansatz* de Kohn-Sham supõe que a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema interagente é igual a de um sistema não interagente e assim por hipótese temos:

$$G[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3.10)$$

onde $T_S[\rho(\vec{r})]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade $\rho(\vec{r})$ e $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ representa todos os efeitos quânticos que não podem ser tratados

explicitamente, como a energia de troca (devido ao princípio de exclusão de Pauli) e a energia de correlação (devido ao movimento correlacionado dos elétrons) de um sistema interagente com densidade $\varrho(\vec{r})$.

A condição de mínimo para o funcional da energia estabelecida através do segundo teorema, deve ser sujeita a um vínculo, fazendo com que o número de elétrons do sistema seja dado corretamente. De acordo com o teorema variacional, o vínculo da carga eletrônica pode ser expresso por:

$$\int \varrho(\vec{r}) d^3\vec{r} = N \Leftrightarrow \int \varrho(\vec{r}) d^3\vec{r} - N = 0 \quad (3.11)$$

Minimizando o funcional 3.9 (com a inclusão do vínculo do número de partículas constante) em relação à densidade eletrônica,

$$\delta \left\{ E[\varrho(\vec{r})] - \alpha \left| \int \varrho(\vec{r}) d^3\vec{r} - N \right| \right\} = 0 \quad (3.12)$$

obtemos

$$\int \delta\varrho(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T_S[\varrho(\vec{r})]}{\delta\varrho(\vec{r})} + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\varrho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \mu_{xc}[\varrho(\vec{r})] - \alpha \right\} d^3\vec{r} = 0 \quad (3.13)$$

onde α é um multiplicador de Lagrange e representa o potencial químico do sistema e $\mu_{xc}[\varrho(\vec{r})]$ é o potencial de troca-correlação, dado por:

$$\mu_{xc}[\varrho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\varrho(\vec{r})} \quad (3.14)$$

Por outro lado, é muito difícil resolver a equação 3.13 diretamente em função da densidade $\varrho(\vec{r})$, devido ao termo de energia cinética $T_S[\varrho(\vec{r})]$ não poder ser exatamente conhecido como funcional da densidade. Para resolver essa dificuldade, é usual escrever $T_S[\varrho(\vec{r})]$ em termos de orbitais de uma partícula $\psi_i(\vec{r})$ de um sistema não interagente com densidade $\varrho(\vec{r})$, como:

$$T_S[\varrho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (3.15)$$

e representar a densidade de carga por meio da soma dos módulos quadráticos destes orbitais, ou seja:

$$\varrho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.16)$$

O uso das equações 3.15 e 3.16 conduziram Kohn e Sham a propor uma equação de onda do tipo Schrodinger onde as $\psi_i(\vec{r})$ são autofunções desta equação. Esta equação ficou conhecida como equação de Kohn-Sham (KS) complementar, dada pela expressão:

$$H^{KS}\psi_i(\vec{r}) = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}[\rho(\vec{r})] \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (3.17)$$

onde, os ε_i são os autovalores de energia do hamiltoniano de KS e $v^{KS}[\rho(\vec{r})]$ é o potencial de KS definido por

$$v^{KS}[\rho(\vec{r})] = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \mu_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (3.18)$$

Usando as equações 3.15, 3.16 e 3.17 pode-se obter a energia total do sistema em função da soma dos autovalores do hamiltoniano de KS. Multiplicando-se a equação 3.17 pela esquerda por $\psi_i^*(\vec{r})$, integrando em todo espaço e somando sobre todos os orbitais ocupados temos:

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = T[\rho(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}d^3\vec{r}' + \int \mu_{xc}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (3.19)$$

quando comparado com o funcional da energia na equação 3.9, obtemos a expressão:

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}d^3\vec{r}' + \int \rho(\vec{r})[\varepsilon_{xc}(\vec{r}) - \mu_{xc}[\rho(\vec{r})]]d^3\vec{r} \quad (3.20)$$

que corresponde exatamente a energia total do sistema em termos dos autovalores do hamiltoniano de KS.

A implementação desse método leva, portanto, a um conjunto de equações cuja solução deve ser obtida da maneira usual por um processo de interação autoconsistente (Figura 3.2), que por sua vez levam a determinação de vários observáveis físicos (energia de coesão, parâmetro de rede, forças, módulo de elasticidade, etc.).

Em resumo, o formalismo Kohn-Sham expressa a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ em termos de um conjunto de orbitais não interagentes, permitindo que a energia e a densidade eletrônica do estado fundamental sejam obtidas, desde que exista uma aproximação razoável para a energia de troca-correlação $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Como veremos a seguir, esta energia também será obtida através de uma solução aproximada, uma vez que os termos envolvidos em sua definição são muito complexos para serem tratados analiticamente.

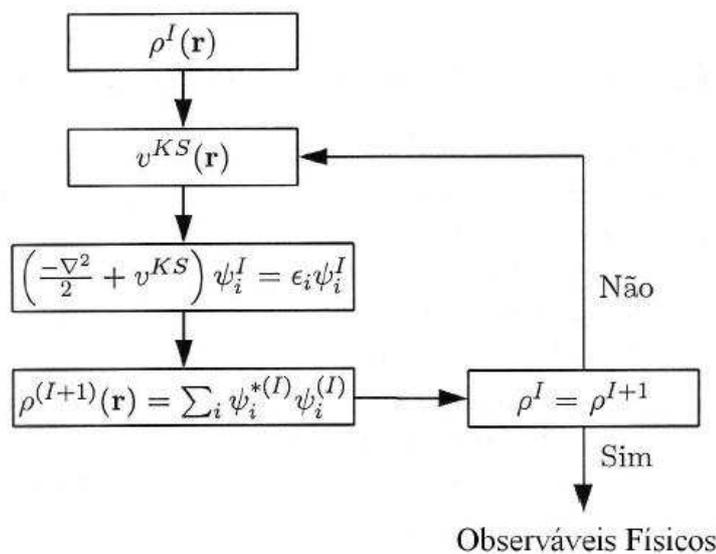


Figura 3.2: Ciclo de autoconsistência [75].

3.4.2 Os Funcionais de Troca e de Correlação

Como visto, existe um termo no funcional universal da densidade (equação 3.10) que corresponde à energia de troca-correlação, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

A primeira contribuição desse termo fornece a correção para o potencial visto por um elétron devido ao Princípio de Exclusão de Pauli. Ou seja, se um elétron com um dado *spin* encontra-se num orbital $\Psi(\vec{r})$, nenhum outro elétron de mesmo *spin* pode situar-se neste orbital, simplesmente devido à propriedade de anti-simetria da função de onda que representam os mesmos. Este fato desempenha papel importante na distribuição dos elétrons e dá origem à interação de troca. A outra contribuição vem da correção devido ao movimento correlacionado dos elétrons (o movimento de um elétron é sentido pelos demais), daí o nome de energia de correlação.

Não há uma expressão única e simples para o termo de troca e correlação, e na prática, o que se faz é obter uma expressão adequada para $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Várias são as propostas para a obtenção desse termo, sendo uma delas a Aproximação da densidade Local (no inglês LDA). Nesta aproximação, considera-se um modelo de gás de elétrons homogêneo cuja densidade eletrônica é constante por todo o espaço. A aproximação da densidade local (LDA) vale para sistemas em que $\rho(\vec{r})$ varia lentamente, ou seja, assume-se

que $E_{xc}[\varrho(\vec{r})]$ é dado pelo funcioanal:

$$E_{xc}[\varrho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \varepsilon_{xc}[\varrho(\vec{r})] \varrho(\vec{r}) \quad (3.21)$$

onde $\varepsilon_{xc}[\varrho(\vec{r})]$ é a energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo com densidade $\varrho = \varrho(\vec{r})$. Na aproximação LDA as contribuições de troca-correlação são tratadas separadamente:

$$\varepsilon_{xc}[\varrho(\vec{r})] \cong \varepsilon_x[\varrho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\varrho(\vec{r})] \quad (3.22)$$

sendo

$$E_x[\varrho(\vec{r})] = \int \varrho(\vec{r}) \varepsilon_x[\varrho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (3.23)$$

é a energia de troca total para o gás de elétrons na aproximação LDA

$$E_c[\varrho(\vec{r})] = \int \varrho(\vec{r}) \varepsilon_c[\varrho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (3.24)$$

é a energia de correlação total para o gás de elétrons na aproximação LDA

A fórmula para a energia de troca total para um gás de elétrons de densidade $\varrho(\vec{r})$ na aproximação LDA pode ser obtida analiticamente, ou seja:

$$E_x^{LDA}[\varrho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \varrho(\vec{r})^{4/3} d^3\vec{r} \quad (3.25)$$

Apesar do grande sucesso da LDA, suas limitações sugerem muito cuidado quanto à sua aplicação. Para sistemas onde a densidade varia muito lentamente, a LDA tende a reproduzir bem o comportamento químico do sistema. No entanto, em sistemas fortemente correlacionados, em que o modelo de partículas independentes deixa de ser válido, a LDA é muito imprecisa.

Uma aproximação utilizada para melhorar o modelo LDA é considerar um gás de elétrons não uniforme. Um passo nesta direção é fazer a energia de correlação e troca dependente não somente da densidade eletrônica, mas também do gradiente dessa densidade. Tal método é conhecido como Aproximação do Gradiente Generalizado (no inglês GGA):

$$E_{xc}^{GGA}[\varrho(\vec{r})] = \int \varrho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\varrho(\vec{r}), \nabla\varrho(\vec{r}), \nabla^2\varrho(\vec{r}), \dots] d^3\vec{r} \quad (3.26)$$

No funcional GGA, $\varepsilon[\varrho(\vec{r})]$ é expresso como:

$$\varepsilon_{xc}^{GGA} \cong \varepsilon_x^{GGA} + \varepsilon_c^{GGA} \quad (3.27)$$

onde:

$$E_x^{GGA}[\varrho(\vec{r})] = \int \varrho(\vec{r}) \varepsilon_x^{GGA}[\varrho(\vec{r}), \nabla \varrho(\vec{r}), \nabla^2 \varrho(\vec{r}), \dots] d^3 \vec{r} \quad (3.28)$$

é a energia de troca total para o gás de elétrons na aproximação GGA.

$$E_c^{GGA}[\varrho(\vec{r})] = \int \varrho(\vec{r}) \varepsilon_c^{GGA}[\varrho(\vec{r}), \nabla \varrho(\vec{r}), \nabla^2 \varrho(\vec{r}), \dots] d^3 \vec{r} \quad (3.29)$$

é a energia de troca total para o gás de elétrons na aproximação GGA.

Em comparação com outros funcionais, o funcional GGA descreve melhor as transições de energia *s-d*, mas não modifica muito as energias de ionização para os orbitais *4s* e *3d*.

Além destas existem outras aproximações cujos objetivos são encontrar uma solução para o termo de troca-correlação, dentre os quais podemos destacar, LSD (*Local Spin Density*), LSD-SIC (*Local Spin Density Self Interaction Correction*) [81] e algumas propostas para GGA's, por exemplo: PW91 (Perdew-Wang) [82], PBE (Perdew-Burke-Erzenhof) [83] e B3LYP (Becke3-Parameter-Lee-Yang-Parr) [84, 85].

Embora a DFT seja de extrema utilidade, o problema de determinar as propriedades de sistemas periódicos não é simples e uma outra aproximação útil é considerarmos apenas os elétrons de valência, deixando os elétrons das camadas internas fixos e formando um caroço junto com os núcleos. Esta aproximação é conhecida como aproximação de pseudopotenciais.

3.5 Pseudopotencial

O método do pseudopotencial foi proposto originalmente por Phillips e Kleinmann [86] e desde então tem sido utilizado para simplificar os cálculos das propriedades eletrônicas de sistemas complexos. Nestes sistemas (como já comentado no capítulo anterior) temos os elétrons de caroço que circundam o núcleo atômico mais internamente, estando fortemente ligados e com pouca participação nas ligações químicas e mais externamente, os elétrons de valência, que têm grande participação nas ligações químicas

(estando mais fracamente ligados ao núcleo) e, portanto, determinam a maior parte das propriedades físicas dos sólidos ou moléculas.

Utilizando-se dessas informações este método foi pensado para fazer a substituição dos elétrons do caroço e o forte potencial iônico por um pseudopotencial que atua em pseudofunções de onda de valência. Com este objetivo em foco foram criadas duas linhas distintas para a construção do pseudopotencial: pseudopotencial empírico, que envolve um conjunto de parâmetros ajustáveis, os quais são capazes de reproduzir algum conjunto de dados experimentais para um material específico; e pseudopotencial de primeiros princípios (*ab initio*), o qual é construído através da resolução da equação de Schrodinger relativística ou não, para o caso atômico. Atualmente, o segundo enfoque, que encontra-se baseado principalmente nos trabalhos de Bachelet [87] e Troullier-Martins [88], é o mais utilizado.

Nesta dissertação optamos por utilizar a segunda linha, na qual temos os pseudopotenciais de norma conservada, que fazem parte dos mais utilizados nos cálculos com DFT.

A maioria destes pseudopotenciais são gerados em estrutura eletrônica a partir do cálculo da função de onda atômica de todos os elétrons. Dentro da DFT isto é feito resolvendo-se a equação radial de Kohn-Sham autoconsistentemente:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(\rho, r) \right] r R_{n,l}(r) = \varepsilon_{nl} r R_{n,l}(r) \quad (3.30)$$

onde $R_{n,l}(r)$ é a função de onda atômica radial de todos os elétrons de valência, n e l são os números quânticos principal e de momento angular, respectivamente e $V(\rho, r)$ é a soma dos potenciais iônicos, de Hartree e de troca-correlação.

A partir disto, a técnica para obter os pseudopotenciais é, primeiramente, substituir a parte oscilatória da função de onda atômica radial $R_{n,l}(r)$ na região do caroço, por uma função $P_{ps,l}(r)$ analítica conveniente, sujeita a determinadas condições que serão apresentadas posteriormente. A formulação geral consiste em achar a pseudofunção apropriada tal que seja idêntica à função efetiva para $r > r_c$, sendo r_c o raio da região com distribuição de carga esfericamente simétrica que estamos considerando como caroço, ou seja, o raio de corte.

A função $P_{ps,l}(r)$ possui a seguinte forma:

$$P_{ps,l}(r) = rR_{ps,l}(r) = r[r^l f(r)], \quad (3.31)$$

sendo $R_{ps,l}$ a pseudofunção de onda radial na região do caroço e $f(r)$ uma função exponencial dada por $e^{p(r)}$, onde $p(r)$ é um polinômio.

Como o hamiltoniano modificado atua na pseudofunção de onda, deve-se produzir o mesmo autovalor ε_l tal que a equação de Kohn-Sham torna-se:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{ps}(r) \right] rR_{ps,l}(r) = \varepsilon_l rR_{ps,l}(r) \quad (3.32)$$

As condições para a determinação de $R_{ps,l}$ que geram pseudopotenciais de norma conservada são:

- autovalores de valência real e pseudoautovalores concordam para uma determinada configuração eletrônica;
- a função de onda real e pseudofunção de onda concordam a partir de um raio de corte r_c ;
- as integrais da densidade de carga e da pseudodensidade de carga concordam entre si para $r < r_c$ em cada estado de valência, e como consequência:
- a derivada em relação à energia da derivada logarítmica da função real e da pseudofunção de onda concordam para $r > r_c$.

A terceira condição garante, através do teorema de Gauss, que o potencial eletrostático, produzido fora do raio de corte, seja o mesmo para as distribuições de carga real e pseudo e a quarta condição garante que as propriedades de espalhamento sejam reproduzidas pelo pseudopotencial, já que a diferença entre a função de onda incidente e espalhada está relacionada com a derivada logarítmica da função de onda. Também é importante salientar que estas duas últimas propriedades garantem, de certo modo, as condições de transferibilidade do pseudopotencial.

Obtida a pseudofunção de onda, é encontrado o pseudopotencial blindado através da equação radial de Kohn-Sham invertida:

$$V_l^{ps}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_{ps,l}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_{ps,l}(r)] \quad (3.33)$$

Como o pseudopotencial deve ser utilizado em diferentes ambientes químicos, deve-se retirar a blindagem dos elétrons de valência, já que essa depende do ambiente químico em que o pseudopotencial está. Isso é feito subtraindo-se o potencial de Hartree e o de troca-correlação do potencial 3.33, gerando, assim, o pseudopotencial iônico:

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_l^{ps}(r) - V_H^{ps}(r) - V_{xc}^{ps}(r) \quad (3.34)$$

Para a utilização de pseudopotenciais em cálculos auto-consistentes em moléculas e sólidos, deve ser utilizado o pseudopotencial iônico total. Sabe-se que os pseudopotenciais devem reproduzir o potencial iônico para $r > r_c$, e depender de l na região do caroço. Desta forma, pode-se escrever o pseudopotencial iônico total como a soma de uma parte local, coulombiana de longo alcance e independente de l , e uma parte semi-local, de curto alcance e dependente de l , de maneira que, na forma de operador, o pseudopotencial iônico pode ser escrito como:

$$\hat{V}_{ion}^{ps} = V_{ion,local}^{ps}(r) + V_{sl}(r) \sum_l V_{sem,l} |l\rangle \langle l| \quad (3.35)$$

Para raios grandes a parte local $V_{ion,local}^{ps}(r)$ de 3.35 comporta-se como $-Z_{valencia}/r$. A parte semi-local $V_{sl}(r) \sum_l V_{sem,l} |l\rangle \langle l|$, deve ser truncada para algum valor de l que deverá ser escolhido de maneira que o espalhamento atômico seja reproduzido.

Torna-se oportuno citar que neste trabalho utilizamos o pseudopotencial de Troullier-Martins, que é um refinamento do pseudopotencial de Kerker (e também obedece ao critério de conservação da norma), fornecendo uma rápida convergência na energia total calculada do sistema, e conseqüentemente, uma rápida convergência das propriedades que dizem respeito às funções de base, sendo considerado um pseudopotencial suave.

Usando esta metodologia nesta dissertação construímos pseudopotenciais para os elétrons de valência do átomo de C ($2s^2 2p^3$) que satisfazem as condições impostas à equação 3.32. A Figura 3.3 mostra a função de onda real (ΛE) e pseudofunção de onda (PS) para os orbitais $2s$ e $2p$ do carbono.

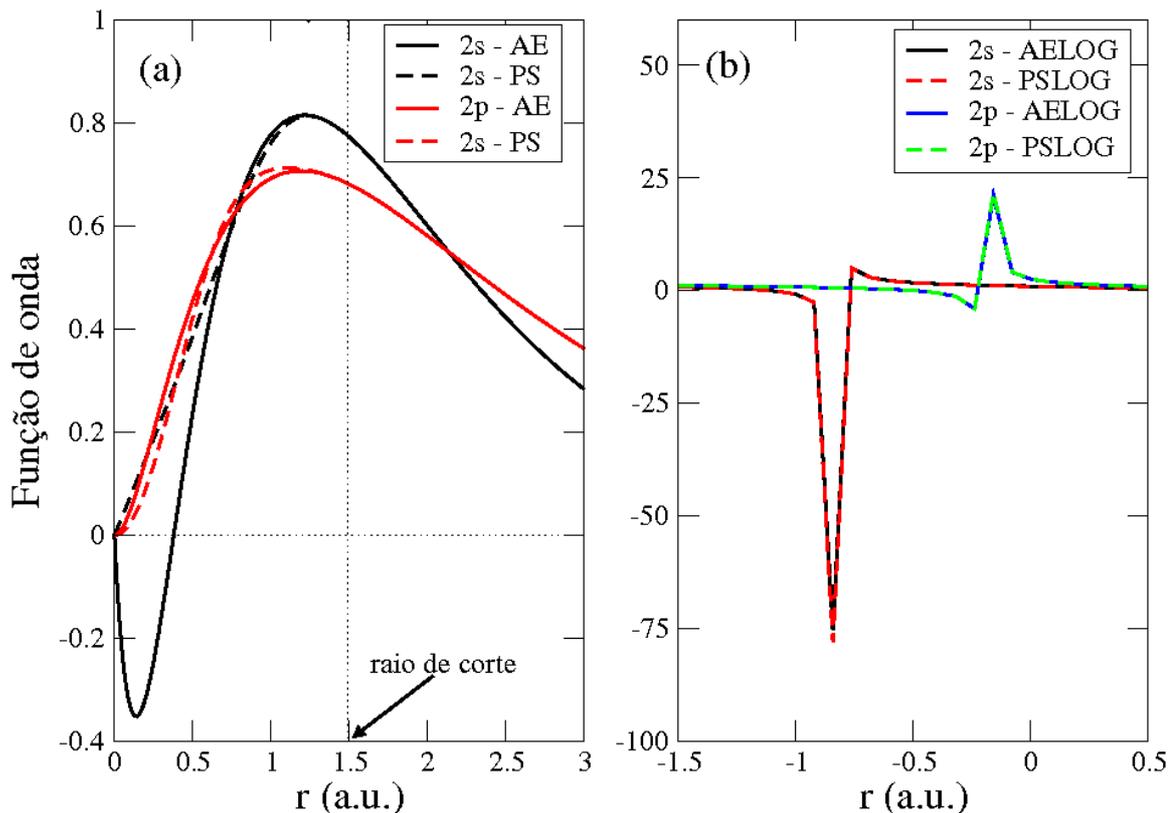


Figura 3.3: (a) Funções de onda reais $2s$ e $2p$ (linhas preta e vermelha, respectivamente) e as pseudofunções $2s$ e $2p$ (linhas pontilhadas preta e vermelha, respectivamente). (b) Funções de onda logarítmicas reais $2s$ e $2p$ (linhas preta e azul, respectivamente) e as pseudofunções logarítmicas $2s$ e $2p$ (linhas pontilhadas vermelha e verde, respectivamente).

3.6 Programa Computacional SIESTA

Neste trabalho optamos por utilizar o programa SIESTA [73], que se constitui um software de aplicação com código aberto, utilizado em cálculos de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular *ab initio* de sólidos e moléculas, permitindo simulações com até milhares de átomos. Ele resolve as equações de Khon-Sham de forma autoconsistente utilizando a teoria do funcional da densidade em seu código fonte, com aproximações LDA e GGA para o potencial de troca e correlação, utiliza pseudopotenciais de norma conservada, possibilita o uso de bases numéricas ou gaussianas e projeta tanto as funções de onda dos elétrons quanto a densidade eletrônica de carga no espaço real dividido numa malha (*grid*), para calcular a energia de Hartree, potencial de troca e correlação e seus elementos de matriz.

3.7 Funções de Base

A resolução da equação de Khon-Sham para sistemas moleculares (ou cristalinos) demanda a utilização de funções de base para descrição dos orbitais $\Psi_i(\vec{r})$. O programa SIESTA utiliza funções de onda atômicas localizadas como tais funções base, as quais possuem dois parâmetros importantes: número de orbitais por átomo e alcance desses orbitais [74]. Tais bases são escolhidas porque as mesmas apresentam duas vantagens: exigem um baixo custo computacional e fornecem resultados com uma boa precisão. Em contrapartida apresentam uma desvantagem relacionada à convergência, de forma que se faz necessário um cuidado especial ao se ajustar as bases para cada tipo de átomo.

Os orbitais atômicos numéricos (NAO's) utilizados no programa SIESTA são obtidos pela resolução da equação de Schrodinger para pseudoátomos isolados em um *grid* radial com a mesma aproximação para sólidos e moléculas. As funções base, localizadas, são determinadas através da aplicação de condições de contorno, ou da multiplicação dos orbitais do átomo livre por uma dada função de corte. Assim são obtidos os orbitais localizados, os quais terão valor igual a zero numa região externa, a partir do raio de corte. Três condições devem ser observadas nesse tipo de base:

- o número de orbitais por átomo
- o alcance dos raios de corte dos orbitais
- a forma de confinamento dos NAO's

3.7.1 Número de orbitais por átomo

A utilização dos NAO's permite um trabalho com bases simples (*single- ζ* (SZ)) ou bases mais completas (*double- ζ* (DZ), *multiple- ζ* (MZ)). Além disso, pode-se adicionar uma flexibilização angular, chamada de função de polarização (P). A base SZ, também conhecida como base mínima, possui uma função radial por momento angular e somente para os estados ocupados na valência do átomo isolado. Esta base agiliza os cálculos para sistemas com muitos átomos com a obtenção das tendências qualitativas das ligações químicas, bem como uma boa descrição da banda de valência. Havendo necessidade de uma maior flexibilidade nas partes angular e radial, faz-se necessária a adição de uma

segunda função por momento angular, visto que a SZ é muito "rígida" para tais cálculos. O conjunto base obtido, adicionando-se esta segunda função, é conhecido como *double- ζ* . Isto é feito através da adição de um segundo orbital numérico que reproduza a função de onda a partir de um determinado raio e seja suave na origem, com $r^l(a - br^2)$, onde os parâmetros a e b se ajustam de forma que esta função e sua derivada sejam contínuas em r_{ext} . O raio é tornado fixo de forma que a cauda do orbital, a partir deste, tenha o valor de sua norma determinado. Assim, pode-se gerar o mesmo espaço de Hilbert tomando uma segunda função como sendo a diferença entre a função de onda original e essa nova função suave.

A vantagem dessa nova função é que ela está estritamente localizada em um raio r_{ext} , menor que o raio de corte original (r_c), reduzindo o custo computacional. Este mesmo esquema é utilizado para calcular *multiple- ζ* , apenas com a escolha de outros valores para o raio r_{ext} .

3.7.2 O alcance dos orbitais

A grande vantagem de se utilizar orbitais atômicos estritamente localizados, que se anulam acima de um determinado raio de corte, deve-se ao fato das matrizes hamiltonianas e de sobreposição, nessa base, tornarem-se esparsas, ou seja, as interações se estendem em uma região finita de átomos vizinhos.

O problema, para estas bases estritamente localizadas, é encontrar uma maneira sistemática de definir todos os raios das funções base, uma vez que tanto a exatidão como a eficiência computacional dependem deles. O modelo usual, no qual todos os raios são definidos em função de um só parâmetro, é a correção na energia, (*energy shift*), isto é, um incremento em energia que sofre o orbital quando está confinado. Tal processo aumenta a curva do orbital e, dessa forma, sua energia cinética. Limitando-se todos os raios de maneira que este incremento seja o mesmo para todos os orbitais, gera-se uma base que evita a transferência de carga.

3.7.3 A forma de confinamento dos NAO's

Na aproximação dos pseudopotenciais é importante que as funções de base se adaptem à forma do pseudopotencial na região próxima ao núcleo (região do caroço). Tal propriedade é obtida através da utilização, como base, das soluções do hamiltoniano de Kohn-Sham para o pseudopotencial correspondente ao átomo livre. A forma dos orbitais para os raios maiores depende do raio de corte e da maneira pela qual se produz o confinamento.

A forma mais usual do potencial confinante evita problemas de confinamento abruptos e (ou) descontinuidades, anulando-se na região do caroço, sendo contínuo, assim como todas suas derivadas, a partir de um raio interno r_i e divergindo em r_c , assegurando, assim, uma localização suave. Sua forma funcional é

$$V(\vec{r}) = V_0 \frac{e^{-\frac{r_c - r_i}{r - r_i}}}{r_c - r} \quad (3.36)$$

Dessa forma, tendo escolhido a ferramenta para a realização de nossos cálculos, faremos, no capítulo seguinte, uma apresentação do problema estudado, bem como apresentaremos os resultados obtidos.

4 Estudo de Primeiros Princípios de *Peapods*

4.1 Introdução

Desde 1958 que filamentos de grafite são conhecidos e estudados, porém foi somente em 1991, com a descoberta dos MWCNTs [33], que a comunidade científica passou a demonstrar maior interesse por estas estruturas carbonosas. Intensos estudos foram realizados a partir de então por físicos, químicos, cientistas de materiais e até matemáticos para se entender as notáveis características destas novas estruturas. Entre estas investigações, a capacidade das cavidades internas dos MWCNTs de serem preenchidas com vários elementos (principalmente metais) foi um dos pontos mais estudados nesta nova linha de pesquisa. Sendo assim, no intento de se preencher os MWCNTs a partir de seu processo de crescimento obteve-se pela primeira vez os SWCNTs [34] que já haviam sido preditos teoricamente dois anos antes.

Uma grande expectativa foi gerada em torno dos SWCNTs, motivada principalmente pelas propriedades que já haviam sido demonstradas pelos MWCNTs. Entretanto, apesar do rápido aumento do número de laboratórios envolvidos no estudo dos SWCNTs, cinco anos foram necessários para que a primeira amostra destas estruturas fosse preenchida com moléculas [89], dando início a um novo campo na área da nanotecnologia, ou seja, nanomateriais híbridos, denominados na literatura como X@SWCNTs (onde X é um átomo, molécula ou um composto químico inserido dentro do nanotubo).

O primeiro material satisfatoriamente inserido dentro de um SWCNT foi o RuCl_3 através de um tratamento térmico a 45°C [89]. Experimentos posteriores demonstraram que era possível encapsular também halogênios e óxidos. A história do C_{60} @SWCNTs (*peapods*) é bem diferente. Embora também observados em 1998 [3], os *peapods* não foram deliberadamente sintetizados como os nanomateriais citados acima, mas foram encontrados de forma espontânea (e inesperada), durante a purificação e tratamento térmico de SWCNTs puros produzidos pela técnica de ablação à laser (Figura

4.1).



Figura 4.1: Imagem TEM de alta resolução de um dos primeiros *peapods* (C_{60} @SWCNTs) observados [90].

Mas a síntese controlada de grandes quantidades destas estruturas foi somente conseguida um tempo depois através do tratamento com ácido em SWCNTs na presença de fulerenos. Com isso, notáveis comportamentos passaram a ser observados quando a molécula C_{60} encontrava-se encapsulada nos nanotubos, como dimerização, coalescência e difusão [91].

A difusão talvez seja a propriedade mais interessante observada, pois abre o caminho para muitas aplicações no campo onde movimento e transporte são exigidos, como na indústria eletrônica (nanodispositivos), bioquímica (nanopipetas) e medicina (nanoseringas). Com base nisto, uma das aplicações mais práticas dos *peapods* seria como estruturas para transporte de combustíveis, medicamentos ou outros compostos moleculares. Os ítems a serem transportados seriam inseridos dentro dos fulerenos e através dos nanotubos poderiam ser colocados em lugares específicos e de difícil acesso. Entretanto, durante o processo de transporte, os *peapods* podem ser obrigados a passar por regiões de altíssima pressão, o que poderia alterar sua estrutura eletrônica desencadeando efeitos não esperados, comprometendo assim a estabilidade do processo. Este, portanto, é um dos motivos que torna importante averiguar quais mudanças podem ocorrer no comportamento eletrônico e estrutural dos *peapods* quando submetidos a pressão.

Apesar desta enorme potencialidade, os trabalhos experimentais [68, 92] que tratam desta questão são muito divergentes quanto ao grau de preenchimento dos tubos, pureza das amostras, caracterização do material preenchido e pressão crítica suportada, o que dificulta uma conclusão precisa do assunto. Por outro lado, na parte teórica, encontramos apenas dois trabalhos [69, 14] que analisam a estabilidade estrutural de *peapods* isolados através de cálculos clássicos. Não obtivemos conhecimento de trabalhos

com tratamento quântico destes sistemas isolados ou em *bundles* sob pressão hidrostática, sendo esta uma das razões que nos motivou a estudar estes sistemas nestas condições.

Uma vez que apresentamos a relevância e aplicabilidade de um estudo deste porte e a carência de informações relacionadas a este assunto, nosso objetivo será produzir um maior esclarecimento sobre o comportamento destes sistemas através do estudo das propriedades mecânicas e eletrônicas de *bundles* de *peapods* $C_{60}@SWNTs$ submetidos à pressão hidrostática.

4.2 Metodologia

Nosso trabalho se concentra em *bundles* de *peapods* $C_{60}@ (17,0)$ sob pressão hidrostática. Utilizamos o tubo (17,0) pelo fato desta estrutura acomodar o fulereno C_{60} de forma energeticamente favorável [93] e possuir uma célula unitária com um número menor de átomos em relação a tubos de diâmetro maior.

Para a realização deste estudo fizemos uso de simulações computacionais de primeiros princípios baseadas na teoria do funcional da densidade [79, 80], implementada no programa computacional SIESTA [74]. Tratamos o potencial de troca-correlação via aproximação do gradiente generalizado (GGA) e o pseudopotencial de Troullier-Martins [88] é usado para descrever a interação entre os elétrons de caroço e os elétrons de valência. As funções de onda de valência são representadas por uma combinação linear de orbitais pseudo-atômicos duplo-zeta (DZ) e um raio de *cutoff* de 150 Ry é empregado para representar a densidade de carga, com uma energia de *shift* de 0,05 eV.

Utilizamos um sistema com 264 átomos para o *peapod* $C_{60}@ (17,0)$ e o método da supercélula (que consiste na construção de tubos imagens a partir de uma célula unitária inicial com um determinado número de átomos) foi empregado para contruir os *bundles* destes *peapods* através de uma rede hexagonal, cujas distâncias consideradas entre os *peapods* é o diâmetro do nanotubo correspondente mais 3,33 Å, que é a distância entre planos do grafite. A zona de Brillouin é descrita por 18 pontos *k*'s considerados na direção de alta simetria Γ -M-L-A- Γ (ver Figura 4.2), ambos na forma proposta por Monkhorst e Pack [94].

Para encontrar os parâmetros de rede e posições atômicas em uma dada pressão,

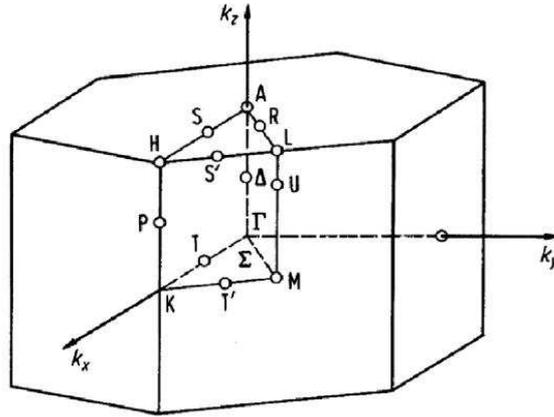


Figura 4.2: Zona de Brillouin de uma rede hexagonal, com altos pontos de simetria [95].

a minimização via gradiente generalizado foi utilizada. Em todas as configurações estudadas tanto a rede como os átomos envolvidos foram completamente relaxados utilizando um algoritmo de gradiente conjugado [73], onde o nosso critério de convergência para esta geometria é que as forças residuais de Hellman-Feynman sobre cada coordenada atômica fosse menor que $0,05 \text{ eV}/\text{Å}$.

Em todos os cálculos realizados a energia coesiva (E_c) dos sistemas para cada valor de pressão aplicada foi calculada usando a expressão:

$$E_c = E_0 - E_p \quad (4.1)$$

onde E_0 é a energia total dos *bundles* de *peapods* sem pressão e E_p é a energia total dos *bundles* submetidos a diferentes valores de pressão.

4.3 Resultados

Antes de estudarmos os sistemas de interesse deste trabalho, ou seja, os *bundles* de *peapods* $C_{60}@ (17,0)$ sob pressão hidrostática, torna-se necessário caracterizar tais sistemas na ausência de pressão, para que as comparações entre o sistema puro e o funcionalizado através deste "agente" possam ser feitas da forma correta e as conclusões obtidas possuam um valor científico.

Seguindo esta linha de raciocínio analisamos primeiramente o fullereno C_{60} . Este sistema foi tratado como um sistema molecular, pois o mesmo não possui periodi-

cidade. A Figura 4.3 mostra a estrutura otimizada do fulereno C_{60} , onde as distâncias entre os átomos nos pentágonos é cerca de 1,47 Å e nos hexágonos é de 1,42 Å. O motivo das distâncias serem maiores nos pentágonos é devido à curvatura das ligações entre os átomos de carbono neste poliedro.

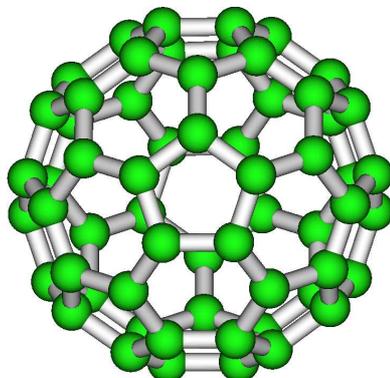


Figura 4.3: Estrutura atômica do fulereno C_{60} após otimização.

Outra informação importante refere-se ao diâmetro médio desta molécula, que para os nossos cálculos corresponde a 7,14 Å. A exposição destes valores será útil quando analisarmos as modificações estruturais do fulereno C_{60} no interior dos nanotubos submetidos a pressão.

4.3.1 Propriedades dos *bundles* de *peapods* $C_{60}@(\mathbf{17},\mathbf{0})$ na ausência de pressão hidrostática

Utilizando a metodologia descrita anteriormente, analisamos o *bundle* (17,0) e o *bundle* (17,0) com o fulereno encapsulado (ou seja, o *bundle* de *peapods* $C_{60}@(\mathbf{17},\mathbf{0})$) na ausência de pressão. A célula unitária destes sistemas possui 12,96 Å de comprimento, sendo composta de 204 átomos para o *bundle* (17,0) e 264 átomos para o *bundle* de *peapods* $C_{60}@(\mathbf{17},\mathbf{0})$. Através do método da supercélula replicamos a célula unitária inicial para os dois sistemas criando infinitos tubos nas direções x e y . Todos os tubos são considerados infinitos na direção z , para evitar efeitos de borda.

A Figura 4.4 mostra uma visão geométrica das supercélulas após a otimização dos cálculos, com ênfase nos vetores \mathbf{a} e \mathbf{b} , definidos como sendo a distância entre os centros dos nanotubos. Os vetores \mathbf{a} e \mathbf{b} são fundamentais para a análise das propriedades

estruturais devido a variação de pressão.

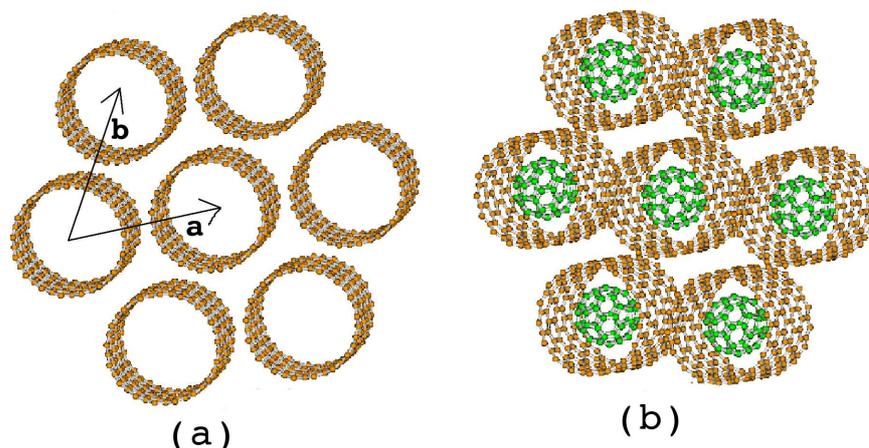


Figura 4.4: Estruturas atômicas otimizadas do (a) *bundle* (17,0) e do (b) *bundle* de *peapods* $C_{60}@$ (17,0) na ausência de pressão.

A estrutura de bandas de energia e a densidade de estados (DOS) do *bundle* (17,0) e do *bundle* de *peapods* $C_{60}@$ (17,0) na ausência de pressão são mostradas na Figura 4.5. Observando a figura notamos que o *bundle* (17,0) (Figuras 4.5 (a) e (b)) apresenta um *gap* de aproximadamente 0,72 eV. Quando o fullereno é introduzido neste sistema, *bundle* de *peapods* $C_{60}@$ (17,0), o *gap* passa a ser de aproximadamente 0,36 eV, como mostra as Figuras 4.5 (c) e (d).

Este efeito referente a diminuição do *gap* entre o tubo vazio e o correspondente *peapod* ocorre devido a interação entre os estados eletrônicos presentes na parte interior dos tubos (chamados de estados de elétrons quase livres (NFE)) e os orbitais atômicos dos fulerenos, sendo este exatamente o motivo pelo qual os *peapods* são considerados estruturas híbridas, ou seja, os orbitais do fullereno e do tubo se acoplam de tal forma que se pode pensar em termos de um único sistema. Tal fenômeno foi relatado por Oshiyama e colaboradores [93], que demonstraram que as propriedades eletrônicas e energéticas de *peapods* podem ser controladas pelo tipo de fullereno encapsulado e pelo espaço entre estas moléculas e a parede dos nanotubos utilizados.

Na Figura 4.6 plotamos a densidade de carga do *bundle* de *peapods* $C_{60}@$ (17,0) na ausência de pressão, uma vez que este parâmetro também será utilizado para verificar as mudanças provocadas pela pressão nos sistemas em estudo. Na Figura 4.6 (a) podemos observar uma uniformidade da carga tanto nos átomos do fullereno quanto dos nanotubos,

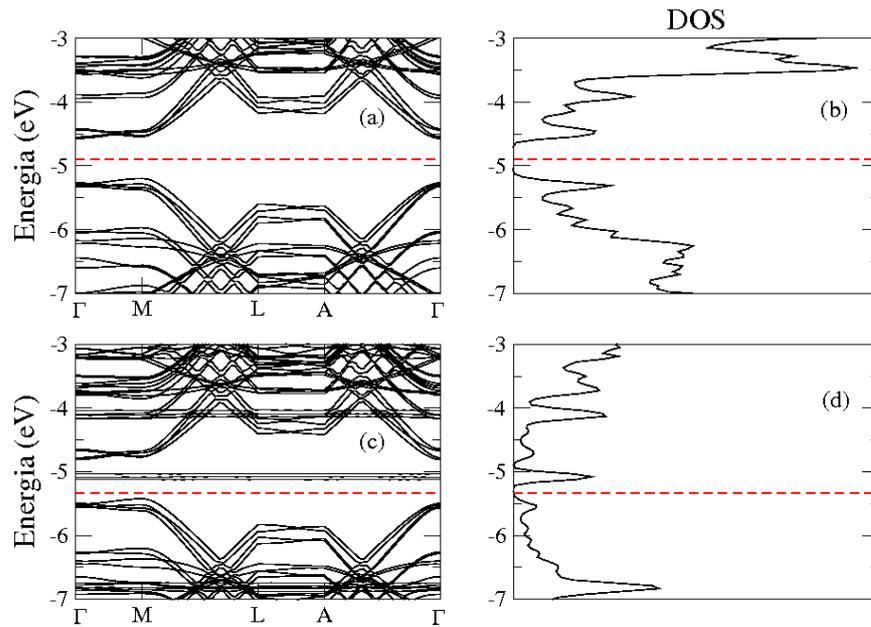


Figura 4.5: Estrutura de banda de energia e densidade de estados para o (a) e (b) *bundle* (17,0) e (c) e (d) para o *bundle* de *peapods* $C_{60}@17,0$ na ausência de pressão.

enquanto a Figura 4.6 (b) apresenta uma visão lateral do *peapod* para mostrar que não existe interação entre dois fulerenos adjacentes.

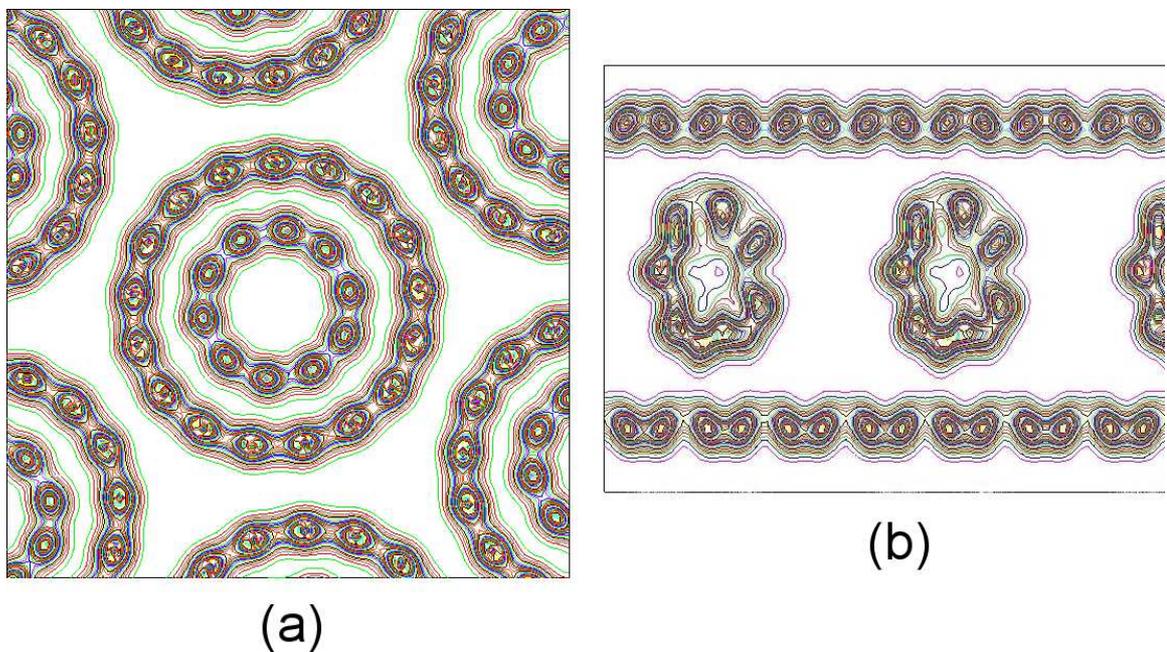


Figura 4.6: Densidade de carga para o *bundle* de *peapods* $C_{60}@17,0$ na ausência de pressão: (a) visão frontal e (b) visão lateral.

4.3.2 Propriedades estruturais dos *peapods* $C_{60}@(\mathbf{17},\mathbf{0})$ sob pressão hidrostática

Uma vez que as configurações dos sistemas não estressados foram bem estabelecidas, estamos aptos a descrever as mudanças que o fator pressão irá provocar nos *bundles* de *peapods* em estudo e assim fazer as comparações necessárias que nos levem a uma conclusão razoável do trabalho em análise. Nesta dissertação consideramos os *peapods* submetidos à pressão de 0 GPa, 1,5 GPa, 2,0 GPa, 3,0 GPa, 5,0 GPa, 7,0 GPa, 10,0 GPa, 15,0 GPa, 20,0 GPa, 25,0 GPa, 27,0 GPa e 30,0 GPa. Não iremos apresentar as geometrias relaxadas em todos estes valores de pressão, mas apenas os intervalos que apresentam mudanças significativas nas estruturas em estudo.

Na Figura 4.7 (a), (b), (c) e (d) temos as estruturas relaxadas do *bundle* de *peapods* $C_{60}@(\mathbf{17},\mathbf{0})$ submetidos a pressão de 0 GPa, 2,0 GPa, 3,0 GPa, 15,0 GPa, 20,0 GPa e 27,0 GPa, respectivamente. Nossos resultados mostram que a baixas pressões, por nós considerada como sendo $P < 2,0$ GPa, os tubos permanecem na forma circular, enquanto os parâmetros **a** e **b** diminuem.

Podemos observar na Figura 4.7 que entre 2,0 - 3,0 GPa ocorre uma mudança nos tubos da forma circular para a forma elíptica. O colapso do sistema ocorre entre 15,0 - 20,0 GPa, ou seja, neste intervalo de pressão a estrutura dos *peapods* passa da forma elíptica para uma forma "casca de noz". Este resultado nos leva a sugerir que a estrutura dos *peapods* apresenta duas transições de fase quando submetida a pressão hidrostática.

Estas transições também foram verificadas por Caillier e colaboradores [15] em um estudo de alta pressão em *bundles* de $C_{70}@SWCNT$ analisado via espectroscopia Raman. Os autores apresentaram fortes evidências de duas transições de fase no sistema. A primeira transição ocorreu por volta de 2,0 - 2,5 GPa, sendo caracterizada por uma atenuação no modo de respiração radial (RBM) e uma razoável modificação na seção transversal dos *peapods* de uma forma circular para uma elíptica. A segunda transição ocorreu no intervalo de 10,0 - 30,0 GPa, acompanhada de uma diminuição na frequência do modo tangencial (TM) e desaparecimento dos modos Raman do C_{70} , com um achatamento mais acentuado na forma dos *peapods*.

Um ponto a ser analisado são as deformações do fulereno dentro dos nanotubos.

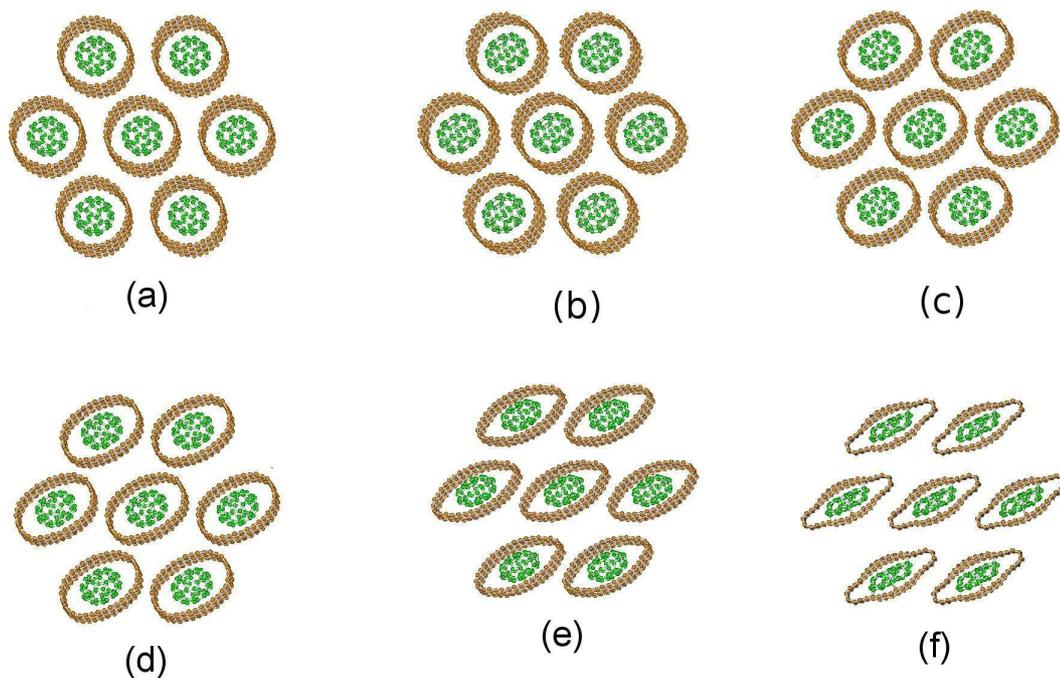


Figura 4.7: Estrutura relaxada dos *bundles* de *peapods* $C_{60}@ (17,0)$ sob pressão de (a) 0 GPa, (b) 2,0 GPa, (c) 3,0 GPa, (d) 15,0 GPa, (e) 20,0 GPa e (f) 27,0 GPa.

Nossos resultados mostram que o aumento da pressão nos *peapods* provoca profundas transformações no fulereno. Na Figura 4.7 retiramos os fulerenos de dentro dos nanotubos para uma melhor visualização das transformações ocorridas. Assim, na Figura 4.8 (a), (b), (c) e (d) observamos somente os fulerenos sob pressão de 0 GPa, 2,0 GPa, 20,0 GPa e 27,0 GPa, respectivamente. Comparando a Figura 4.8 com a Figura 4.7 podemos observar que quando os *peapods* encontram-se submetidos a uma pressão de 2,0 GPa, o fulereno já começa a apresentar uma modificação mais significativa do que o nanotubo em sua estrutura. Conforme aumentamos o valor da pressão aplicada aos *peapods*, mais acentuadas se tornam as deformações nos fulerenos. Os fulerenos passam gradualmente da forma circular para a forma achatada, até finalmente romperem sua ligações, como pode ser observado na Figura 4.8 (c) sob pressão de 27,0 GPa. Nesta situação, a distância entre duas extremidades opostas na molécula alcança o valor aproximado de 9,21 Å, enquanto as distâncias dos átomos atinge o valor máximo de 1,62 Å e 1,59 Å para os pentágonos e hexágonos, respectivamente. Estes valores mostram o quão significativas são as mudanças sofridas pelo fulereno encapsulado dentro dos nanotubos nestas condições.

Uma questão interessante observada em nossos resultados são as ondulações

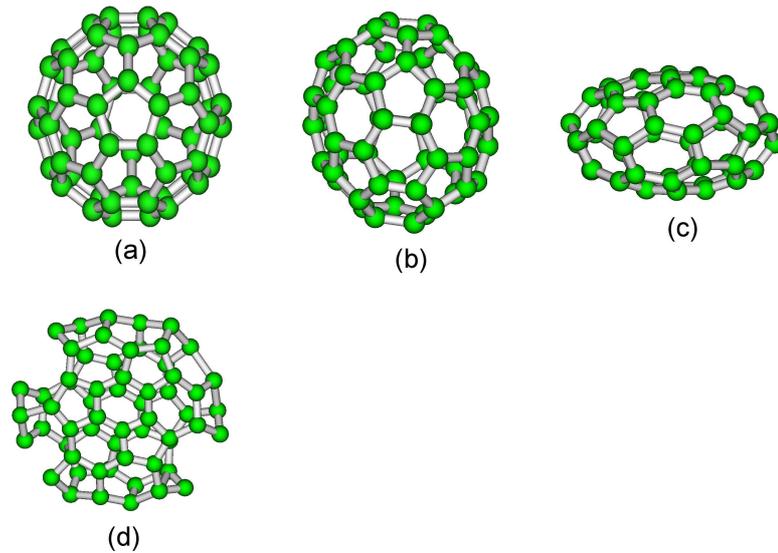


Figura 4.8: Estrutura relaxada dos fulerenos sob pressão de (a) 0 GPa, (b) 2,0 GPa, (c) 20,0 GPa e (d) 27,0 GPa

que aparecem nas superfícies dos nanotubos devido a presença do fulereno encapsulado. A Figura 4.9 (a) e (b) mostra essas ondulações para os *peapods* submetidos a pressão de 20,0 GPa e 27,0 GPa, onde podemos observar que à medida que a pressão aumenta, as ondulações em torno do fulereno se tornam mais acentuadas. Este efeito é resultado da repulsão causada pelo princípio de exclusão de Pauli, que impede que a parede do nanotubo aproxime-se muito do fulereno. Tal efeito também foi observado nos *bundles* de $C_{70}@SWCNT$, após a segunda transição de fase sofrida pelo sistema [15].

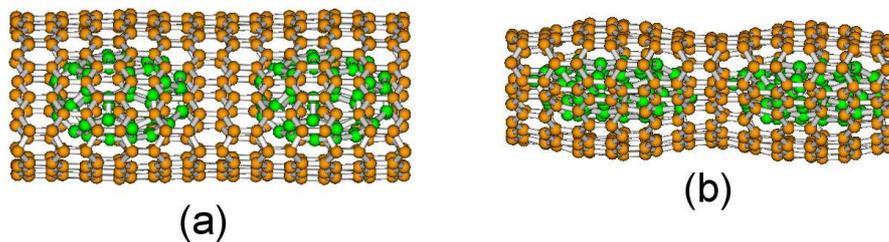


Figura 4.9: Imagem lateral do *peapod* $C_{60}@ (17,0)$ mostrando as ondulações dos tubos em torno do fulereno para (a) $P = 20,0$ GPa e (b) $P = 27,0$ GPa.

A fim de quantificar as variações de volume que ocorrem na transição estru-

tural, plotamos as variações das magnitudes dos vetores da célula unitária \mathbf{a} e \mathbf{b} , que definem as distâncias entre os centros de tubos em células vizinhas. O comportamento desses parâmetros para todos os valores de pressão investigados são mostrados na Figura 4.10 (a) e (b), para as magnitudes dos vetores \mathbf{a} e \mathbf{b} , respectivamente. Observamos claramente uma diminuição nos valores destes parâmetros com o aumento da pressão aplicada, entretanto, notamos algumas mudanças no comportamento da curva próximo ao intervalo de 2,0 - 3,0 GPa. Estas mudanças são bem visíveis na Figura 4.10 (b), onde percebemos que a curva deixa de apresentar um comportamento linear no intervalo de 2,0 - 3,0 GPa para dar lugar a um comportamento não linear para valores de pressão superiores, o que acreditamos ser um forte indício de uma mudança estrutural do sistema neste intervalo, como comentamos anteriormente analisando as estruturas relaxadas dos *bundles* submetidos a diferentes valores de pressão.

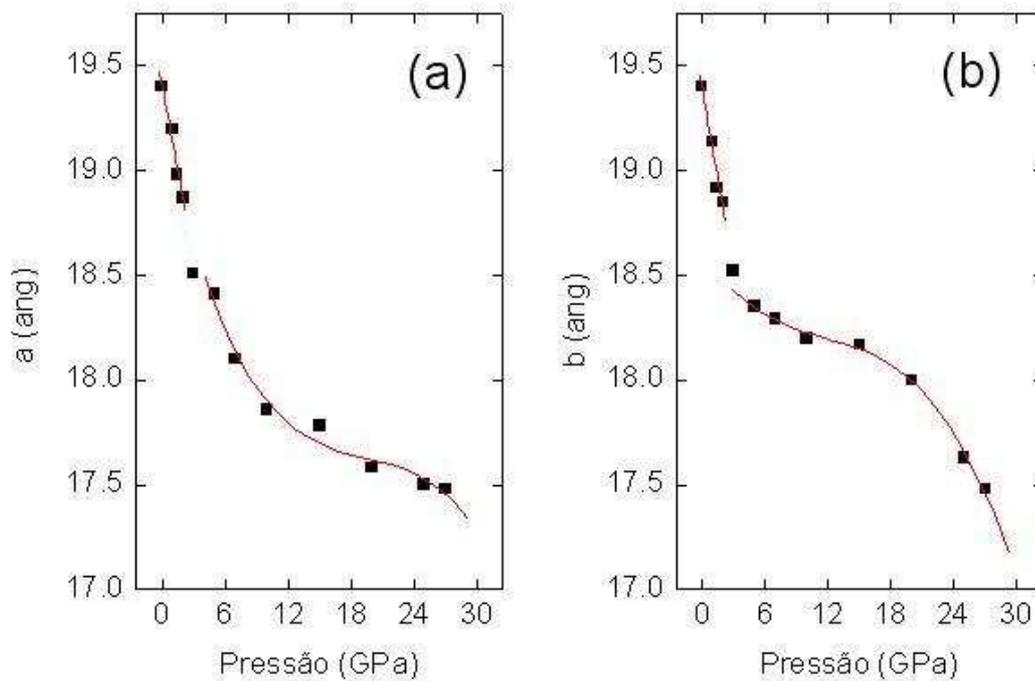


Figura 4.10: Gráfico da distância entre os centros do *bundle* de *peapods* $C_{60}@ (17,0)$, representada pelos parâmetros \mathbf{a} e \mathbf{b} , em função da variação da pressão hidrostática.

O gráfico da diferença percentual do volume relativo (o módulo da diferença entre o volume das estruturas sem pressão e as com variação de pressão) em relação a pressão é mostrado na Figura 4.11. Nesta figura verificamos novamente que próximo do

intervalo de 2,0 - 3,0 GPa a curva perde mais uma vez seu comportamento linear para dar lugar a um comportamento não linear. Este comportamento é semelhante ao que foi observado na Figura 4.10 (b) e confirma a especulação que foi feita anteriormente com relação a uma modificação estrutural da forma cilíndrica para a elíptica nos *peapods* $C_{60}@(17,0)$ quando a pressão aplicada encontra-se no intervalo de 2,0 - 3,0 GPa.

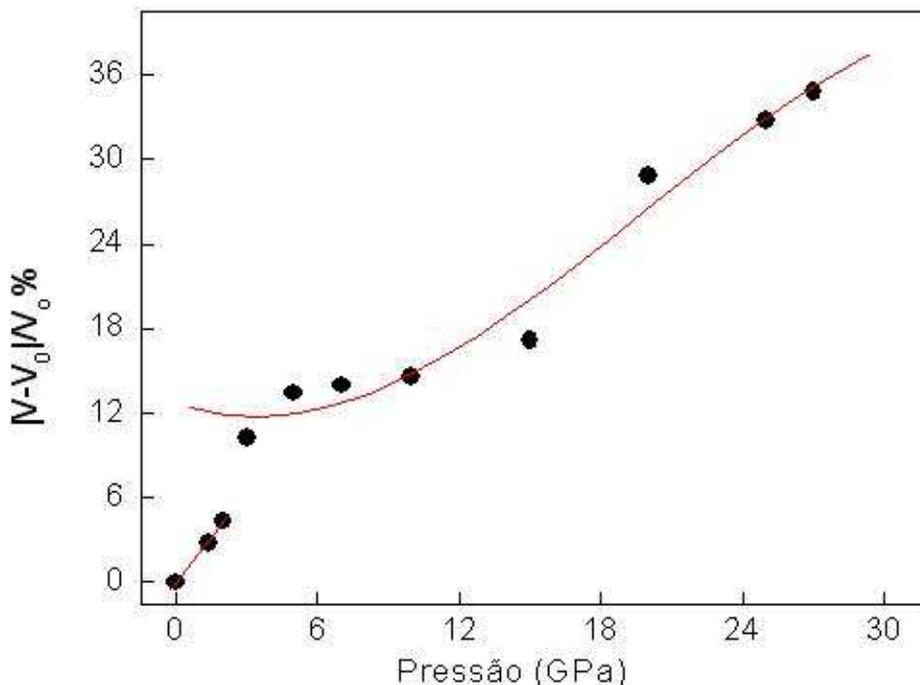


Figura 4.11: Diferença percentual no volume relativo como função da pressão, para o *bundle* de *peapods* $C_{60}@(17,0)$.

Também levamos em consideração o valor de pressão no qual sistema $C_{60}@(17,0)$ rompe suas ligações, isto é, para que valor aproximado de pressão ocorre a ruptura dos nanotubos. Verificamos que esta pressão é em torno de 30,0 GPa, sendo que com esse valor de pressão aplicada, tanto os nanotubos quanto os fulerenos fragmentam-se.

4.3.3 Propriedades energéticas e eletrônicas dos *bundles* de *peapods* $C_{60}@(17,0)$ sob pressão hidrostática

Utilizando a equação 4.1, apresentamos na Figura 4.12 a variação da energia coesiva para o *bundle* de *peapods* $C_{60}@(17,0)$ para diferentes valores de pressão. Como

pode ser verificado a energia necessária para manter a estrutura coesa torna-se maior com o aumento da pressão aplicada, sendo que próximo da transição da forma circular para a elítica esta energia assume o valor de aproximadamente -6.81 eV. Isto significa obviamente que a estrutura como um todo não é tão estável quanto era antes de ser pressionada, necessitando de uma quantidade maior de energia para se manter coesa. Novamente observamos nesta curva a perda do comportamento linear no intervalo entre 2,0 - 3,0 GPa, tal como observado para as curvas anteriores.

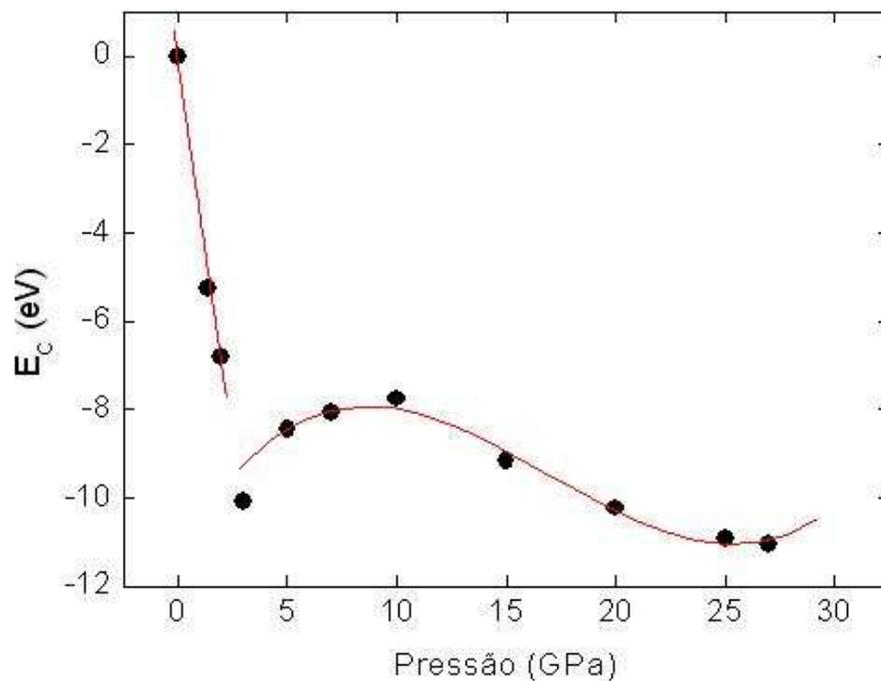


Figura 4.12: Comportamento da energia coesiva devido a variação de pressão para o *bundle* de *peapods* $C_{60}@ (17,0)$.

As propriedades eletrônicas dos *bundles* de *peapods* $C_{60}@ (17,0)$ para diferentes valores de pressão serão analisadas neste momento através da estrutura eletrônica de bandas de energia.

Sendo assim, na Figura 4.13 (a), (b), (c), (d) e (f) temos a estrutura de bandas de energia dos *bundles* de *peapods* de carbono $C_{60}@ (17,0)$ para os valores de pressão $P = 0$ GPa, $P = 2,0$ GPa, $P = 3,0$ GPa, $P = 15,0$ GPa, $P = 20,0$ GPa e $P = 27,0$ GPa, respectivamente.

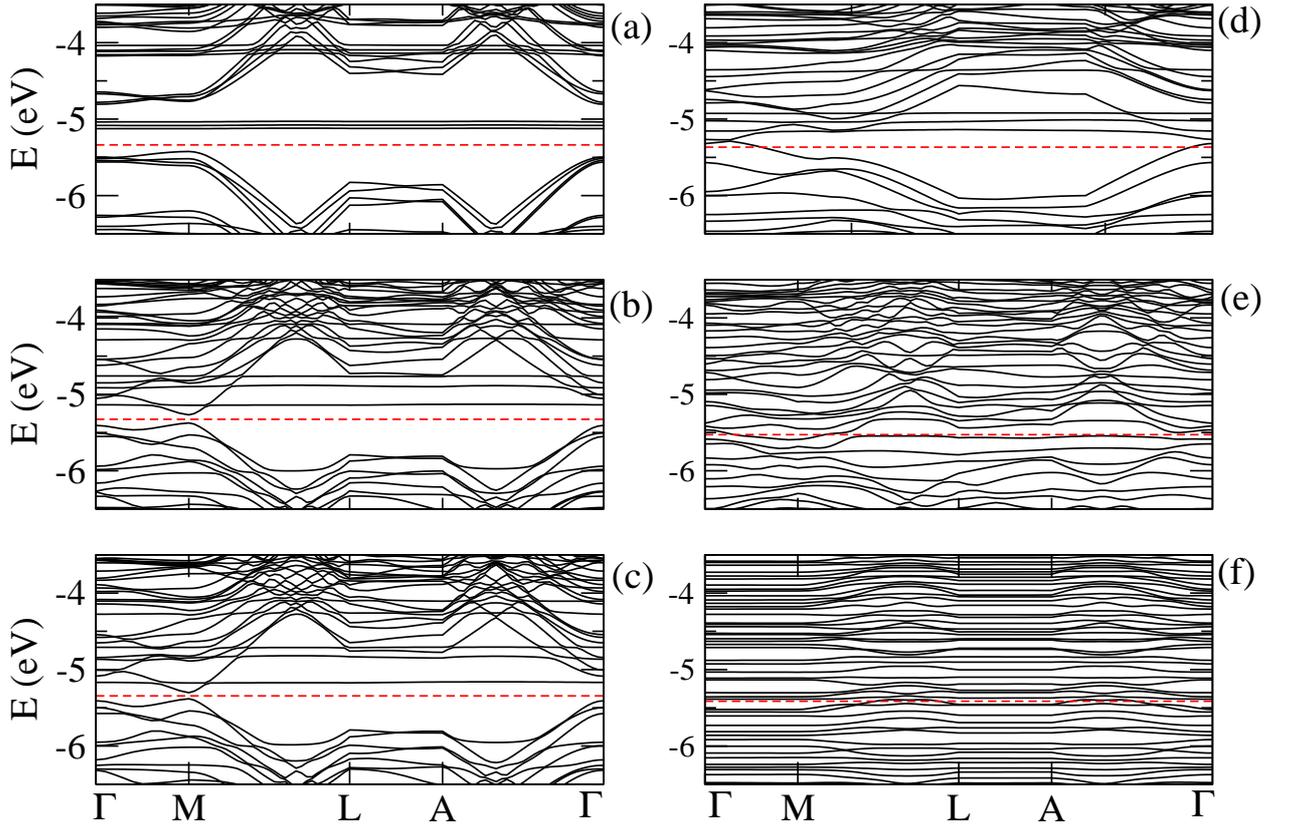


Figura 4.13: Estrutura de bandas dos *bundles* de *peapods* de carbono $C_{60}@ (17,0)$ sob pressão de (a) 0 GPa, (b) 2,0 GPa, (c) 3,0 GPa, (d) 15,0 GPa, (e) 20,0 GPa e (f) 27,0 GPa. A linha pontilhada representa o nível de Fermi.

Comparando diretamente as estruturas de bandas de energia dos sistemas considerados podemos observar mudanças significativas à medida que a pressão está sendo aplicada. Para efeito didático vamos reforçar novamente que o *gap* de energia do *bundle* quando não encontra-se pressionado (Figura 4.13 (a)) é de aproximadamente 0,36 eV, como comentamos anteriormente. Destacamos que os níveis localizados que aparecem na região do *gap*, pertencem unicamente ao fullereno C_{60} .

A Figura 4.13 (b) e (c) mostra a estrutura de bandas de energia do *bundle* de *peapods* $C_{60}@ (17,0)$ submetido à pressão de 2,0 GPa e 3,0 GPa, respectivamente. Comparando estas duas figuras com a estrutura de bandas de energia do sistema na ausência de pressão observamos que ocorre uma quebra da degenerência dos níveis no topo da banda de valência e fundo da banda de condução, tal fato está relacionado a sobreposição dos orbitais provenientes da interação tubo-fulerenotubo-tubo. Um ponto relevante que deve ser destacado é que em $P = 2,0$ GPa o *gap* de energia do sistema é reduzido para 0,16 eV,

enquanto em $P = 3,0$ GPa o sistema apresenta um *gap* de energia desprezível, da ordem de $0,1$ eV. Observamos ainda que nos dois casos (Figura 4.13 (b) e (c)) a perturbação em torno do fulereno provoca um afastamento de seus níveis localizados em relação a estrutura não pressionada.

A estrutura de bandas de energia para o *bundle* de *peapods* submetido a pressão de $15,0$ GPa é mostrada na Figura 4.13 (d). Neste caso, observamos que já ocorre um cruzamento entre os níveis de energia da banda de valência e os níveis de energia da banda de condução tornando o sistema definitivamente metálico. Ocorre também um deslocamento para baixo do nível de Fermi, indicando que a quantidade de elétrons disponíveis para condução aumenta. Também observamos que os níveis pertencentes ao fulereno estão ainda mais separados entre si.

Na Figura 4.13 (e) e (f) temos a estrutura de bandas de energia do *bundle* de *peapods* $C_{60}@ (17,0)$ para $P = 20,0$ GPa e $P = 27,0$ GPa, respectivamente. Nesta situação observamos que os níveis de energia pertencentes ao fulereno encontram-se tão "misturados" aos níveis do nanotubo que não é mais possível distingui-los claramente, um forte indício de que a interação entre os orbitais do tubo (17,0) e do fulereno C_{60} alcançou a máxima interação possível. Observamos ainda que os níveis de energia da banda de valência e da banda de condução estão bem mais superpostos. Outro ponto relevante é que o nível de Fermi sofre um deslocamento para baixo de $0,20$ eV para $P = 20,0$ GPa e de $0,1$ eV para $P = 27,0$ GPa em relação ao sistema não pressionado. Esse deslocamento do nível de Fermi indica provavelmente que a quantidade de elétrons livres no material aumentou, de tal maneira que se aplicamos uma diferença de potencial entre duas extremidades dos tubos a resposta dos elétrons será imediata. Destacamos ainda que sob pressão de $27,0$ GPa nas direções Γ -M e L-A os níveis de energia do sistema são localizados, o que implica que nestas direções o sistema não interage.

Um ponto interessante que deve ser discutido é que a maioria dos cristais quando submetidos a pressão têm seu *gap* de energia aumentado, fato este que não ocorre para os nanotubos de carbono e estruturas derivadas como os *peapods*, como indicam nossos resultados. Uma possível explicação para este comportamento do *gap* de energia, refere-se ao fato de que aplicando pressão à cristais, em muitos casos a deformação é uniforme em todas as direções, devido a rigidez do material. No caso dos nanotubos, uma

possível explicação para a diminuição do *gap* de energia estaria relacionada a geometria tubular destas estruturas. Embora os tubos sejam extremamente rígidos à distorções ao longo do eixo, eles são extremamente flexíveis a carregamentos mecânicos ao longo do raio, o que proporciona a deformação da seção transversal de uma forma circular para formas elípticas, ovaladas ou outras. Assim, concluímos que possivelmente a diminuição do *gap* de energia nos nanotubos está relacionada a esta diferença nas deformações sofridas ao longo das direções [97].

O plot da densidade de carga dos *bundles* de *peapods* $C_{60}@ (17,0)$ submetidos a pressões de 2,0 GPa, 3,0 GPa, 20,0 GPa e 27,0 GPa são mostrados na Figura 4.14 (a), (b), (c) e (d), respectivamente.

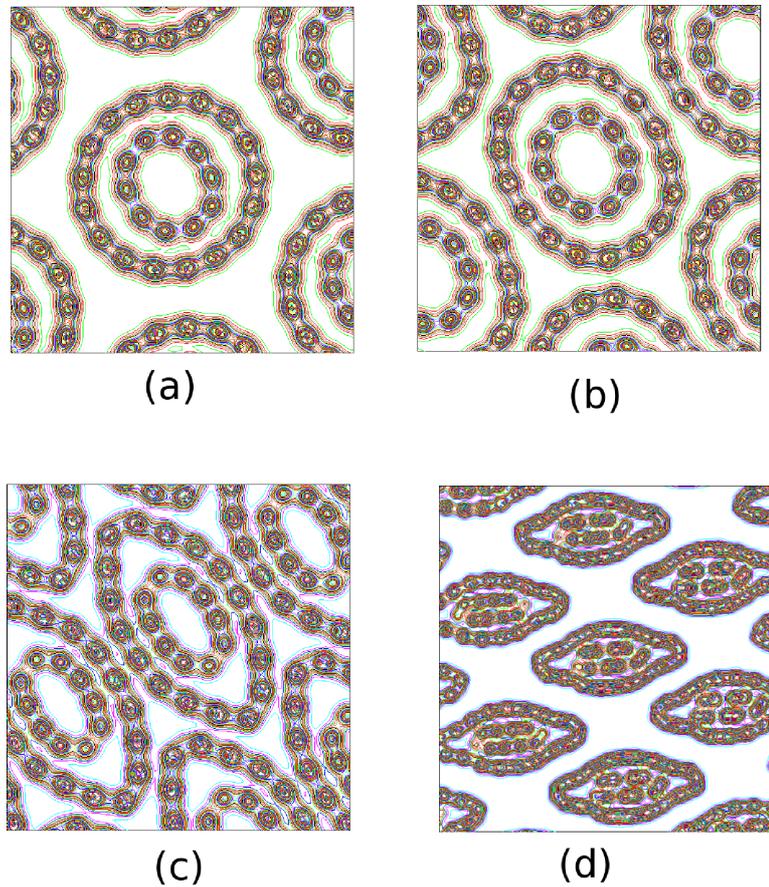


Figura 4.14: Densidade de carga total do *bundles* de *peapods* de carbono $C_{60}@ (17,0)$ sob pressão de (a) 2,0 GPa, (b) 3,0 GPa, (c) 20,0 GPa e (d) 27,0 GPa.

Estas figuras apenas reforçam as informações que foram apresentadas via propriedades estruturais e eletrônicas para os *bundles* de *peapods* $C_{60}@ (17,0)$ sob pressão. Na

Figura 4.14 (a) percebemos uma leve deformação estrutural no fulereno, confirmando o que afirmamos anteriormente para o sistema sob pressão de 2,0 GPa (comparar com a Figura 4.7 (b)). Na Figura 4.14 (b), a deformação tanto do fulereno quanto do nanotubo é visível e acreditamos que neste momento começa a ocorrer uma interação mais significativa entre os orbitais do fulereno e do nanotubo, ocorrendo uma diminuição mais acentuada do *gap* como observamos na Figura 4.13 (c). Na Figura 4.14 (c), notamos que a interação tubo-tubo e tubo-fulereno é bem acentuada, fato este que justifica a "mistura" de níveis do fulereno e do nanotubo, como visto na Figura 4.14 (e). Já na Figura 4.14 (d) ocorre um afastamento dos tubos em decorrência do princípio de exclusão de Pauli, entretanto a superposição de carga é intensa nesta situação, resultando em uma grande quantidade de elétrons disponíveis para condução.

Aqui vale dizer que resultados teóricos [98, 99] e experimentais [100, 101] mostram que os nanotubos de carbono de camada única, principalmente em *bundles*, sofrem alterações similares nas propriedades estruturais, apresentando uma mudança da forma circular para a forma elíptica em um intervalo de pressão de 1,5 - 1,7 GPa. Este fato nos mostra que em aplicações que envolvem carregamento mecânico os *peapods* são mais adequados que os nanotubos, em virtude do reforço concedido pelo encapsulamento dos fulerenos aos *peapods*. As propriedades eletrônicas também sofrem modificações, alguns nanotubos perdem o caráter semicondutor quando submetidos á pressão, passando a ter um comportamento metálico [102]. Neste quesito as duas estruturas (*peapods* e nanotubos) apresentam o mesmo comportamento, como confirmamos em nossos cálculos.

5 Conclusões

Neste trabalho, através de cálculos de primeiros princípios, estudamos as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas de *bundles* de *peapods* de carbono $C_{60}@{(17,0)}$ sob pressão hidrostática. Inicialmente comparamos os *bundles* de nanotubos de carbono (17,0) com os *bundles* de *peapods* de carbono $C_{60}@{(17,0)}$ e verificamos a consistência dos nossos cálculos ao observar o efeito da diminuição do *gap* nos *peapods* em relação aos tubos vazios. Tal efeito já havia sido previsto teoricamente para *peapods* isolados.

Os *bundles* de *peapods* em análise foram estudados no intervalo de pressão 0 GPa a 30,0 GPa. Os resultados mostraram que as propriedades estruturais sofrem alterações significativas com o aumento da pressão aplicada. Observamos também que o sistema sofre duas modificações estruturais. A primeira ocorre no intervalo entre 2,0 - 3,0 GPa, sendo caracterizada por uma mudança da forma circular para uma forma elíptica e a segunda modificação ocorre em torno 15,0 - 20,0 GPa, com uma mudança dos *bundles* da forma elíptica para uma forma "casca de noz". Torna-se importante salientar que as duas transições de fase obtidas em nossos cálculos estão em ótima concordância com os valores encontrados na literatura.

Torna-se importante frizar que o comportamento das curvas para os parâmetros de rede, energia coesiva e volume relativo perdem sua dependência linear para dar origem a um comportamento não linear. Tal ponto revela a modificação estrutural sofrida pelo sistema.

Outro ponto importante refere-se as ondulações observadas em torno dos fullerenos quando os *peapods* encontram-se submetidos a pressões maiores que 20,0 GPa. Para aplicações práticas, tal fato, caso não fosse previsto com antecedência, poderia causar consequências significativas no transporte de substâncias quando estes sistemas fossem submetidos a altas pressões.

Os fullerenos também foram analisados, sendo constatado que os mesmos são mais vulneráveis a pressão que os nanotubos de carbono nestas condições. A partir de $P > 2,0$ GPa a estrutura do fullereno já apresenta visíveis deformações, rompendo-se por

completo em torno de 30,0 GPa. Como era de se esperar as propriedades energéticas dos *peapods* também sofrem mudanças, sendo observado que o sistema torna-se menos estável com o aumento gradativo da pressão, necessitando de maior energia para manter-se coeso.

Apesar deste trabalho ser original em sua essência, a parte eletrônica é o grande diferencial em relação a tudo que já foi pesquisado sobre estes sistemas quando encontram-se submetidos a pressão hidrostática. Verificamos que o *peapod* de carbono $C_{60}@ (17,0)$ muda seu comportamento semicondutor para metálico à medida que a pressão aplicada aumenta. Observamos que em $P = 2,0$ GPa o sistema apresenta um *gap* de apenas 0,16 eV. Em $P = 3,0$ GPa, a interação tubo-fulereno começa a se acentuar de tal forma que o sistema já apresenta um *gap* insignificante de apenas 0,1 eV. Para valores de pressão acima de 3,0 GPa o sistema já apresenta caráter metálico. A estrutura de bandas do sistema em $P = 20,0$ GPa e $P = 27,0$ GPa mostra que a superposição entre os orbitais do fulereno e do tubo é tão grande que não é mais possível distinguir os níveis do fulereno e do tubo.

O *plot* de carga apenas confirmou as afirmações que foram feitas através da análise estrutural e estrutura de bandas para o sistema considerado, apresentando a gradativa interação da densidade de carga tubo-tubo e tubo-fulereno.

Por fim, acreditamos que nossos resultados serão úteis tanto para comparações experimentais futuras quanto para o desenvolvimento de nanodispositivos que utilizem as funcionalidades dos fulerenos encapsulados em nanotubos de carbono operando em regime de condições extremas.

Referências Bibliográficas

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O' Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley; C-60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162-163, 1985.
- [2] S. Iijima; Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.
- [3] B. W. Smith, M. Monthieux, D. E. Luzzi; Encapsulated C-60 in carbon nanotubes. **Nature**, v. 396, p. 323-324, 1998.
- [4] Y. F. Li, T. Kaneko, R. Hatakeyama; Electrical transport properties of fullerene peapods interacting with light. **Nanotechnology**, v. 19, p. 1-7, 2008.
- [5] S. Toth, D. Quintavalle, B. Nafradi, L. Forro, L. Korecz, A. Rockenbauer, T. Kallai, K. Hideg, F. Simon; Stability and electronic properties of magnetic peapods. **Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics**, v. 245, p. 2034-2037, 2008.
- [6] E. Abou-Hamad, Y. Kim, A. V. Talyzin, C. Goze-Bac, D. E. Luzzi, A. Rubio, T. Wagberg; Hydrogenation of C-60 in peapods: Physical chemistry in nano vessels. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 8583-8587, 2009.
- [7] R. Kitaura, H. Shinohara; Endohedral metallofullerenes and nano-peapods. **Japanese Journal of Applied physics part 1-regular papers brief communications & review papers**, v. 46, p. 881-891, 2007.
- [8] O. Dubay, G. Kresse; Density functional calculations for C-60 peapods. **Physical Review B**, v. 70, p. 165424, 2004.
- [9] S. Okada, S. Saito, A. Oshiyama; Semiconducting form of the first-row elements: C-60 chain encapsulated in BN nanotubes. **Physical Review B**, v. 64, p. 201303, 2001.
- [10] A. A. Sofronov, V. V. Ivanovskaya, Y. N. Makurin, A. L. Ivanovskii; New one-dimensional crystals of (Sc, Ti, V)(8)C-12 metallocarbohedrenes in carbon and

- boron-nitrogen (12,0) nanotubes: quantum chemical simulation of the electronic structure. **Chemical Physics Letters**, v. 351, p. 35-41, 2002.
- [11] Q. Sun, Q. Wang, Y. Kawazoe, P. Jena; Design of a heterostructure peapod using magic silicon clusters. **Physical Review B**, v. 66, p. 245425, 2002.
- [12] R. H. Xie, G. W. Bryant, V. H. Smith; Raman scattering in C-60 and C-48N-12 aza-fullerene: First-principles study. **Physical Review B**, v. 67, p. 155404, 2003.
- [13] J. J. Zhao, B. Wen, Z. Zhou, T. J. Li, Z. Chen, P. V. Schleyer, J. R. H. J. Xie; Novel carbon nanotube peapods encapsulating Au-32 golden fullerene. **Journal of Computational and Theoretical Nanoscience**, v. 3, p. 459-462, 2006.
- [14] A. N. Sohi, R. Naghdabadi; Stability of single-walled carbon nanopeapods under combined axial compressive load and external pressure. **Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures**, v. 41, p. 513-517, 2009.
- [15] C. Caillier, D. Machon, A. San-Miguel, R. Arenal, G. Montagnac, H. Cardon, M. Kalbac, M. Zukalova, L. Kavan; Probing high-pressure of single-wall carbon nanotubes through fullerene encapsulation. **Physical Review B**, v. 77, p. 125418, 2008.
- [16] E. Moreira; **Encapsulamento de β -caroteno em Nanotubos de Carbono Utilizando Modelagem Molecular**. Dissertação de mestrado - UFMA, São Luís-MA, 2008.
- [17] J. E. P. Sousa; **Vacâncias em Nanotubos de Carbono: Propriedades Eletrônicas, Estruturais e de Transporte**. Dissertação de Mestrado - USP, São Paulo-SP, 2008.
- [18] R. B. Fuller; **Inventions - The Patented Works of Buckminster Fuller**; St. Martin's Press: New York, 1983.
- [19] G. P. Tegos, T. N. Demidova, D. Arcila-Lopez, H. Lee, T. Wharton, H. Gali, M. R. Hamblin; Cationic fullerenes are effective and selective antimicrobial photosensitizers. **Chemistry & Biology**, v. 12, p. 1127-1135, 2005.

- [20] A. W. Jensen, S. R. Wilson, D. I. Schuster; Biological applications of fullerenes. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 4, p. 767-779, 1996.
- [21] H. Tokuyama, S. Yamago, E. Nakamura, T. Shiraki, Y. Sugiura; Photoinduced biochemical-activity of fullerene carboxylic-acid. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, p. 7918-7919, 1993.
- [22] R. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, J. A. Castoro, C. Wilkins, S. H. Friedman, D. L. Decamp, G. L. Kenyon; Synthesis of a fullerene derivative for the inhibition of HIV enzymes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, p. 6510-6512, 1993.
- [23] R. F. Schinazi, R. Sijbesma, G. Srdanov, C. L. Hill, F. Wudl; Synthesis and virucidal activity of a water-soluble, configurationally stable, derivatized C60 fullerene. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 37, p. 1707-1710, 1993.
- [24] T. Mashino, K. Okuda, T. Hirota, M. Hirobe, T. Nagano, M. Mochizuki; Inhibition of E-coli growth by fullerene derivatives and inhibition mechanism. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 9, p. 2959-2962, 1999.
- [25] D. Tomanek, M. A. Schluter; Growth regimes of carbon clusters. **Physical Review Letters**, v. 67, p. 2331-2334, 1991.
- [26] D. W. Brenner, J. A. Harrison, C. T. White, R. J. Colton; Molecular-dynamics simulations of the nanometer-scale mechanical-properties of compressed buckminsterfullerene. **Thin Solid Films**, v. 206, p. 220-223, 1991.
- [27] G. Kriza, J. C. Ameline, D. Jerome, A. Dworkin, H. Szwarc, C. Fabre, D. Schutz, A. Rassat, P. Bernier, A. Zahab; Pressure-dependence of the structural phase-transition in C60. **Journal de Physique I**, v. 1, p. 1361-1364, 1991.
- [28] P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. Mcghe, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. Mccauley, A. B. Smith, D. E. Cox; Orientational ordering transition in solid C60. **Physical Review Letters**, v. 66, p. 2911-2914, 1991.
- [29] E. V. Skokan, I. V. Arkhangelskii, D. E. Izotov, N. V. Chelovskaya, M. M. Nikulin, Y. A. Velikodnyi; Stability of hexagonal modification of fullerite C-60. **Carbon**, v. 43, p. 803-808, 2005.

- [30] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov; Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, p. 666-669, 2004.
- [31] L. A. Ponomarenko, F. Schedin, L. M. Katsnelson, R. Yang, E. W. Hill, K. S. Novoselov, A. K. Geim; Chaotic dirac billiard in graphene quantum dots. **Science**, v. 320, p. 356-358, 2008.
- [32] A. V. Rode, E. G. Gamaly, A. G. Christy, J. G. F. Gerald, S. T. Hyde, R. G. Elliman, B. Luther-Davies, A. I. Veinger, J. Androulakis, J. Giapintzakis; Unconventional magnetism in all-carbon nanofoam. **Physical Review B**, v. 70, p. 054407, 2004.
- [33] S. Iijima, T. Ichihashi; Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, p. 603-605, 1993.
- [34] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. Devries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers; Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layerwalls. **Nature**, v. 363, p. 605-607, 1993.
- [35] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. London: Imperial College Press, 1998.
- [36] C. F. Leite; **Estudo de Elétrons e Fônons em Nanotubos de Carbono por Espalhamento Raman Ressonante**. Tese de Doutorado - UFMG, Belo Horizonte-MG, 2005.
- [37] C. Kittel, **Introduction to Solid State Physics**. New York: John Wiley & Sons, 2005.
- [38] G. G. Samsonidze, R. Saito, N. Kobayashi, A. Gruneis, J. Jiang, A. Jorio, S. G. Chou, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus; Family behavior of the optical transition energies in single-wall carbon nanotubes of smaller diameters. **Applied Physics Letters**, v. 85, p. 5703-5705, 2004.
- [39] P. M. Ajayan; Nanotubes from carbon. **Chemical Reviews**, v. 99, p. 1787-1799, 1999.

- [40] L.C. Qin, S. Iijima; Onion-like graphitic particles produced from diamond. **Chemical Physics Letters**, v. 262, p. 252-258, 1996.
- [41] R. S. Ruoff, D. C. Lorents; Mechanical and thermal-properties of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 33, p. 925-930, 1995.
- [42] P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte, W. A. de Heer; Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes. **Science**, v. 283, p. 1513-1516, 1999.
- [43] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson; Exceptionally high young's modulus observed for individual carbon nanotubes. **Nature**, v. 381, p. 678-680, 1996.
- [44] P. G. Collins, P. Avouris; Nanotubes for electronics. **Scientific American**, v. 283, p. 62-69, 2000.
- [45] B. C. Edwards; Design and deployment of a space elevator. **Acta Astronautica**, v. 47, p. 735-744, 2000.
- [46] A. Moisala, Q. Li, I. A. Kinloch, A. H. Windle; Thermal and electrical conductivity of single-and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 1285-1288, 2006.
- [47] M. Terrones, A. G. Sousa Filho, A. M. Rao; Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Applications. **Carbon Nanotubes: New Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications**. Berlin: Springer Verlag, p. 531-566, 2007.
- [48] R. S. Lee, H. J. Kim, J. E. Fischer, A. Thess, R. E. Smalley; Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br. **Nature**, v. 388, p. 255-257, 1997.
- [49] S. B. Fagan, S. Guerini, J. Mendes, V. Lemos; Lithium intercalation into single-wall carbon nanotube bundles. **Microelectronics Journal**, v. 36, p. 499-501, 2005.
- [50] J. J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J. P. Lu; Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles. **Nanotechnology**, v. 13, p. 195-200, 2002.

- [51] X. J. Peng, Y. H. Li, Z. K. Luan, Z. C. Di, H. Y. Wang, B. H. Tian, Z. P. Jia; Adsorption of 1,2-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 376, p. 154-158, 2003.
- [52] S. B. Fagan, E. C. Girão, J. Mendes, A. G. Sousa Filho; First principles study of 1,2-dichlorobenzene adsorption on metallic carbon nanotubes. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 106, p. 2558-2563, 2006.
- [53] R. G. A. Veiga, R. H. Miwa; Ab initio study of TCNQ-doped carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 73, p. 245422, 2006.
- [54] F. Tournus, J. C. Charlier; Ab initio study of benzene adsorption on carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 71, p. 165421, 2005.
- [55] J. Vavro, M. C. Llaguno, B. C. Satishkumar, D. E. Luzzi, J. E. Fischer; Electrical and thermal properties of C-60-filled single-wall carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 80, p. 1450-1452, 2002.
- [56] H. Kataura, Y. Maniwa, M. Abe, A. Fujiwara, T. Kodama, K. Kikuchi H. Imahori, Y. Misaki, S. Suzuki, Y. Achiba; Optical properties of fullerene and non-fullerene peapods. **Applied Physics A-Materials science & processing**, v. 74, p. 349-354, 2002.
- [57] X. Liu, T. Pichler, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, H. Kataura, Y. Achiba, K. Hirahara, S. Iijima; Filling factors, structural, and electronic properties of C-60 molecules in single-wall carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 65, p. 045419, 2002.
- [58] M. Hodak, L. A. Girifalco; Systems of C-60 molecules inside (10,10) and (15,15) nanotube: A Monte Carlo study. **Physical Review B**, v. 68, p. 085405, 2003.
- [59] M. Hodak, L. A. Girifalco; Ordered phases of fullerene molecules formed inside carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 67, p. 075419, 2003.
- [60] K. S. Troche, V. R. Coluci, S. F. Braga, D. D. Chinellato, F. Sato, S. B. Legoas, R. Rurali, D. S. Galvão; Prediction of ordered phases of encapsulated C-60, C-70, and C-78 inside carbon nanotubes. **Nano Letters**, v. 5, p. 349-355, 2005.

- [61] S. Berber, Y. K. Kwon, D. Tomanek; Microscopic formation mechanism of nanotube peapods. **Physical Review Letters**, v. 88, p. 185502, 2002.
- [62] F. Simon, H. Kuzmany, F. Fulop, A. Janossy, J. Bernardi, F. Hauke, A. Hirsch; Encapsulating C-59N azafullerenes inside single-wall carbon nanotubes. **Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics**, v. 243, p. 3263-3267, 2006.
- [63] K. Suenaga, T. Okazaki, C. R. Wang, S. Bandow, H. Shinohara, S. Iijima; Direct imaging of Sc-2@C-84 molecules encapsulated inside single-wall carbon nanotubes by high resolution electron microscopy with atomic sensitivity. **Physical Review Letters**, v. 90, p. 055506, 2003.
- [64] K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara S. Iijima; One-dimensional metallofullerene crystal generated inside single-walled carbon nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 85, p. 5384-5387, 2000.
- [65] D. A. Britz, A. N. Khlobystov, K. Porfyrakis, A. Ardavan, G. A. D. Briggs; Chemical reactions inside single-walled carbon nano test-tubes. **Chemical Communications**, p. 37-39, 2005.
- [66] D. A. Britz, A. N. Khlobystov, J. W. Wang, A. S. O'Neil, M. Poliakoff, A. Ardavan, G. A. D. Briggs; Selective host-guest interaction of single-walled carbon nanotubes with functionalised fullerenes. **Chemical Communications**, p. 176-177, 2004.
- [67] S. Kawasaki, T. Hara, T. Yokomae, F. Okino, H. Touhara, H. Kataura, T. Watanuki, Y. Ohishi; Pressure-polymerization of C-60 molecules in a carbon nanotube. **Chemical Physics Letters**, v. 418, p. 260-263, 2006.
- [68] M. Chorro, S. Rols, J. Cambedouzou, L. Alvarez, R. Almairac, J. L. Sauvajol, J. L. Hodeau, L. Marques, M. Mezouar, H. Kataura; Structural properties of carbon peapods under extreme conditions studied using in situ x-ray diffraction. **Physical Review B**, v. 74, p. 205425, 2006.
- [69] A. N. Sohi, R. Naghdabadi; Stability of C-60-peapods under hydrostatic pressure. **Acta Materialia**, v. 55, p. 5483-5488, 2007.
- [70] M. Monthieux; Filling single-wall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 40, p. 1809-1823, 2002.

- [71] P. Jaroenapibal, S. B. Chikkannanavar, D. E. Luzzi, S. Evoy; Nanomechanical resonance studies of carbon nanotube peapod bundles. **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 044301, 2005.
- [72] M. Yoon, S. Berber, D. Tomanek; Energetics and packing of fullerenes in nanotube peapods. **Physical Review B**, v. 71, p. 155406, 2005.
- [73] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal; The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 14, p. 2745-2779, 2002.
- [74] E. Artacho, D. Sanchez-Portal, P. Ordejon, A. Garcia, J. M. Soler; Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. **Physica Status Solidi B-Basic Research**, v. 215, p. 809-817, 1999.
- [75] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, S. Canuto, **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional**. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
- [76] M. Born, R. Oppenheimer Leonard; Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik Leipzig**, v. 84, p. 457-484, 1927.
- [77] L. Schiff; **Quantum Mechanics**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1968.
- [78] R. M. Martin, **Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods**. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [79] P. Hohenberg, W. Kohn; Inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 136, p. 864-871, 1964.
- [80] W. Kohn, L. J. Sham; Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, p. 1133-1138, 1965.
- [81] P. Ziesche, S. Kurth, J. P. Perdew; Density functionals from LDA to GGA. **Computational Materials Science**, v. 11, p. 122-127, 1998.
- [82] Y. Wang, J. P. Perdew; Spin scaling of the electron-gas correlation-energy in the high-density limit. **Physical Review B**, v. 43, p. 8911-8916, 1991.

- [83] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof; Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 3865-3868, 1996.
- [84] A. D. Becke; Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior. **Physical Review A**, v. 38, p. 3098-3100, 1988.
- [85] C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr; Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density. **Physical Review B**, v. 37, p. 785-789, 1988.
- [86] J. C. Phillips, L. Kleimann; New method for calculating wave functions in crystals and molecules. **Physical Review**, v. 116, p. 287-294, 1959.
- [87] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schluter; Pseudopotentials that work-from H to PU. **Physical Review B**, v. 26, p. 4199-4228, 1982.
- [88] N. Troullier, J. L. Martins; Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations 2 operators for fast iterative diagonalization. **Physical Review B**, v. 43, p. 8861-8869, 1991.
- [89] J. Sloan, J. Hammer, M. Zwiefka-Sibley, M. L. H. Green; The opening and filling of single walled carbon nanotubes (SWTs). **Chemical Communications**, p. 347-348, 1998.
- [90] M. Monthieux; Filling single-wall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 40, p. 1809-1823, 2000.
- [91] D. E. Luzzi, B. W. Smith; Carbon cage structures in single wall carbon nanotubes: a new class of materials. **Carbon**, v. 38, p. 1751-1756, 2000.
- [92] H. Kataura, Y. Maniwa, T. Kodama, K. Kikuchi, K. Hirahara, K. Suenaga, S. Iijima, S. Suzuki, Y. Achiba, W. Kratschmer; High-yield fullerene encapsulation in single-wall carbon nanotubes. **Synthetic Metals**, v. 121, p. 1195-1196, 2001.
- [93] M. Otani, S. Okada, A. Oshiyama; Energetics and electronic structures of one-dimensional fullerene chains encapsulated in zigzag nanotubes. **Physical Review B**, v. 68, p. 125424, 2003.

- [94] H. Monkhorst, J. Pack; Special points for brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, p. 5188-5192, 1976.
- [95] A. Fazzio, K. Watari; **Introdução à Teoria de Grupos: Com Aplicações em Moléculas e Sólidos**. Santa Maria: Editora UFSM, 1998.
- [96] S. Okada, S. Saito, A. Oshiyama; Energetics and electronic structures of encapsulated C-60 in a carbon nanotube. **Physical Review Letters**, v. 86, p. 3835-3838, 2001.
- [97] S. Guerini, V. Lemos, P. Piquini, S. Coutinho; Energetic and eletronic properties of BN nanotube bundle under pressure. **Physica Status Solidi B, Basic Research**, v. 244, p. 110-115, 2007.
- [98] P. Tangney, R. B. Capaz, C. D. Spataru, M. L. Cohen, S. G. Louie; Structural transformations of carbon nanotubes under hydrostatic pressure. **Nano Letters**, v. 5, p. 2268-2273, 2005.
- [99] J. A. Elliott, J. K. W. Sandler, A. H. Windle, R. J. Young, M. S. P. Shaffer; Collapse of single-wall carbon nanotubes is diameter dependent. **Physical Review Letters**, v. 93, p. 149602, 2004.
- [100] M. J. Peters, L. E. McNeil, J. P. Lu, D. Kahn; Structural phase transition in carbon nanotube bundles under pressure. **Physical Review B**, v. 61, p. 5939-5944, 2000.
- [101] J. Tang, L-C. Qin, T. Sasaki, M. Yudasaka, A. Matsushita, S. Iijima; Revealing properties of single-walled carbon nanotubes under high pressure. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 14, p. 10575-10578, 2002.
- [102] O. Gulseren, T. Yildirim, S. Ciraci, C. Kilic; Reversible band-gap engineering in carbon nanotubes by radial deformation. **Physical Review B**, v. 65, p. 155410, 2002.

6 Anexo

Trabalho apresentado em congresso internacional

- E. Paura; S. Guerini; V. Lemos. *bf Electronic properties of C60@SWCNTs bundle under hydrostatic pressure*, XLVII EHPRG Conference, 2009, França.

Trabalho apresentado em congresso nacional

- E. Paura; S. Guerini; V. Lemos. *bf Propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas de bundles C60@SWNTs sob pressão hidrostática*, XXVII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2009, Belém-PA. Livro de Resumos 2009.