

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

Mauro Bogéa Pereira

Hetero-nanotubos sob pressão hidrostática: um estudo ab initio

São Luis-MA, Brasil

2011

Mauro Bogéa Pereira

Hetero-nanotubos sob pressão hidrostática: um estudo ab initio

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado em Física da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof^a. Silvete Coradi Guerini
Doutora em Física

São Luis-MA, Brasil

2011

Pereira, Mauro Bogéa

Hetero-nanotubos sob pressão hidrostática: um estudo *ab initio* / Mauro Bogéa Pereira. – São Luís, 2011.

37.f

Impresso por computador (fotocópia).

Orientadora: Silvete Coradi Guerini.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Física, 2011.

1. Pressão hidrostática. 2. Hetero-nanotubos. 3. Propriedades eletrônicas e estruturais. 4. Ab initio. I. Título.

CDU 532.11

Mauro Bogéa Pereira

Hetero-nanotubos sob pressão hidrostática: um estudo ab initio

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado em Física da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Física.

Aprovada em 28 de abril de 2011

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Silvete Coradi Guerini - UFMA
Doutora em Física

Prof^o. Leandro Barros da Silva - UFSM
Doutor em Física

Prof^o. Eduardo Moraes Diniz - UFMA
Doutor em Física

à Deus,

Aos meus pais Reinaldo e Benedita,

à minha noiva Ivanise.

Agradecimentos

- Em primeiro lugar agradeço à Deus, por ter me dado a vida, saúde, sustento, coragem e pessoas maravilhosas que estiveram comigo até aqui, pois sem Ele nada disso seria possível.

- À meu pai por seu exemplo e por sempre ter dado todo o apoio que precisei para continuar estudando.

- À minha mãe maravilhosa que sempre esteve ao meu lado no calor das batalhas sendo a minha fiel escudeira.

- À Ivanise, minha princesa, por me incentivar a continuar e estar sempre ao meu lado.

- À Prof^a. Dr^a. Silvete Coradi Guerini, pela orientação, amizade, incentivo profissionalismo e dedicação durante a realização deste trabalho.

- A todos os professores desta universidade que participaram da minha formação, em particular, ao Prof. Dr. Carlos Alberto Carneiro Feitosa, Prof. Dr. Antonio Pinto Neto, por acreditarem no meu potencial e por seu profissionalismo, ao Prof. Dr. David Lima Azevedo pela amizade e toda ajuda que me deu em nossos anos de convivência profissional e ao Prof. Dr. Eduardo Diniz por todo auxílio dado nos momentos de dúvida.

- A todos os amigos e companheiros de trabalho com quem sempre pude contar nos momentos de aflição, em especial, Roemir, Girlane, Célio, Diego, Fabiano, Kléber, Eduardo, Edvan, Nilton, Edson, Samir, Edilson, Arivaldo.

- Aos amigos do LSIM, sem os quais não poderia ter completado esta jornada, Rosinete, Wesdney, Luzyanne, Fátima, Steffani e Gabrielle.

- A todos da Coordenação de Pós-graduação.

- Ao Laboratório de Simulação Computacional (LSIM), onde foram realizados parte dos cálculos.

- Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD),

da UNICAMP.

- À CAPES, ao CNPq e à Fundação Sausandrade pelo apoio financeiro concedido durante a realização deste trabalho.

“O temor do SENHOR é o princípio do conhecimento; os loucos desprezam a sabedoria e a instrução.” Pv 1:7.

Resumo

Neste trabalho foram estudadas as propriedades eletrônicas e estruturais de *bundles* de hetero-nanotubos, compostos por um CNT (6,0) encapsulado em um BNNT (14,0) (CNT(6,0)@BNNT(14,0)) e por um BNNT (6,0) encapsulado em um CNT (14,0) (BNNT(6,0)@CNT(14,0)), submetidos a pressão hidrostática. Para tanto, fizemos uso da teoria do funcional da densidade e da aproximação do gradiente generalizado para tratar o termo de troca e correlação, implementados no programa computacional SIESTA. Observou-se que ocorrem alterações estruturais nos *bundles* a medida que a pressão é aplicada. Para o CNT(6,0)@BNNT(14,0) estas alterações têm início a pressões próximas de 1,0 GPa para o tubo externo, enquanto que para o tubo interno as alterações só começam a ser observadas próximo de 10,0 GPa. No caso do BNNT(6,0)@CNT(14,0) a estrutura só começa a ser modificada quando o pressão aplicada é próxima de 3,0 GPa. A análise da estrutura de bandas de energia das duas estruturas mostrou que o caráter eletrônico, metálico para os CNT(6,0)@BNNT(14,0) e semicondutor para os BNNT(6,0)@CNT(14,0), mantêm-se estáveis mesmo para os maiores valores de pressão aplicados.

Palavras-chaves: Pressão Hidrostática, Hetero-nanotubos, *ab initio*, Propriedades Eletrônicas e Estruturais.

Abstract

In this work the electronic and structural properties of the hetero-nanotube bundles, composed of a CNT (6,0) encapsulated in a BNNT (14,0) (CNT (6,0)@BNNT (14,0)) and a BNNT (6,0) encapsulated in a CNT (14,0) (BNNT(6,0)@CNT (14,0)), under hydrostatic pressure. For this, we applied density functional theory and generalized gradient approximation to the exchange and correlation term, as implemented in SIESTA code. We observed that structural changes occur when pressure is applied. For the CNT(6,0)@BNNT(14,0) these changes begin when the pressure is close to 1,0 GPa for the outer tube, while for the inner tube the changes are observed around 10,0 GPa. In the case of BNNT(6,0)@CNT(14,0) the structure begins to be modified when the applied pressure is close to 3,0 GPa. The analysis of the band structure shown that the metallic character of the CNT(6,0)@BNNT(14,0) and the semiconductor character of the BNNT(6,0)@CNT(14,0) did not change when the pressure is applied.

Keywords: Hydrostatic Pressure, Heteronanotubes, Electronic and Structural Properties

Sumário

Lista de Figuras	vii
1 Introdução	1
2 Estrutura	4
3 Fundamentação Teórica	8
3.1 Teoria do funcional da densidade (DFT)	9
3.2 Aproximação de pseudopotenciais	13
3.3 Funções de base atômica	16
4 Resultados	19
4.1 <i>Bundle</i> de CNT(6,0)@BNNT(14,0)	20
4.2 <i>Bundle</i> de BNNT(6,0)@CNT(14,0)	26
5 Conclusões	31
Referências Bibliográficas	33

Lista de Figuras

2.1	(a) grafite, (b) diamante e (c) fulereno.	5
2.2	(a) Imagem dos tubos descobertos por Iijima [24] e (b) microscopia de varredura por tunelamento um CNT isolado [26]	5
2.3	Fases (a) hexagonal e (b) cúbica do nitreto de boro, isoeletrônicas do grafite e diamante, respectivamente. O vermelho representa o átomo nitrogênio e o cinza o átomo de boro.	6
2.4	Ilustração da dependência de m , n e θ para as três quiralidades possíveis dos nanotubos: a) Zig-zag b) Quiral c) Armchair.	7
4.1	Representação das estruturas atômicas dos (a) CNT(6,0)@BNNT(14,0) e (b) BNNT(6,0)@CNT(14,0). As cores vermelha, cinza e laranja representam os átomos de nitrogênio, boro e carbono, respectivamente.	19
4.2	Pontos de alta simetria da Zona de Brillouin de uma rede hexagonal	20
4.3	Estrutura otimizada do <i>bundle</i> de CNT(6,0)@BNNT(14,0) sob pressão de (a) 0,0, (b) 1,0, (c) 7,0, (d) 10,0, (e) 20,0 e (f) 25,0 GPa.	22
4.4	Gráfico, com ajuste quadrático, da distância entre os centros do <i>bundle</i> de CNT(6,0)@BNNT(14,0), representada pelos parâmetros \mathbf{a} e \mathbf{b} , em função da variação da pressão.	22
4.5	Gráfico, com ajuste quadrático, da diferença percentual no volume relativo em função da pressão, para o <i>bundle</i> de CNT(6,0)@BNNT(14,0).	23
4.6	Gráfico, com ajuste quadrático, da energia coesiva em função da pressão para o <i>bundle</i> de CNT(6,0)@BNNT(14,0).	23
4.7	Estrutura de bandas e densidade de estados para o <i>bundle</i> de CNT(6,0)@BNNT(14,0) sob pressão de (a)-(b) 0,0, (c)-(d) 1,0, (e)-(f) 7,0, (g)-(h) 10,0, (i)-(j) 20,0 e (l)-(m) 25,0 GPa. O nível de Fermi está localizado em 0 eV.	25

4.8	Estrutura otimizada do <i>bundle</i> de BNNT(6,0)@CNT(14,0) sob pressão de (a) 0, (b) 2,5, (c)3,0, (d) 7,0, (e) 15,0 e (f) 25,0 GPa.	26
4.9	Gráfico da distância entre os centros do <i>bundle</i> de BNNT(6,0)@CNT(14,0), representada pelos parâmetros a e b , em função da variação da pressão. . .	27
4.10	Gráfico da diferença percentual no volume relativo em função da pressão, para o <i>bundle</i> de BNNT(6,0)@CNT(14,0).	28
4.11	Gráfico do comportamento da energia coesiva em função da pressão, para o <i>bundle</i> de BNNT(6,0)@CNT(14,0).	28
4.12	Estrutura de bandas e densidade de estados para o <i>bundle</i> de CNT(6,0)@BNNT(14,0) sob pressão de (a)-(b) 0, (c)-(d) 2,5, (e)-(f) 3,0, (g)-(h) 7,0, (i)-(j) 15,0 e (l)-(m) 25,0 GPa. O nível de Fermi está localizado em 0 eV.	30

1 Introdução

A nanociência e a nanotecnologia têm atraído uma enorme atenção nos últimos anos, em grande parte devido aos enormes avanços experimentais do ponto de vista de instrumentação, manipulação e síntese, dentre outros. Dada a escala dos sistemas, efeitos quânticos passam a ser predominantes, e surge a necessidade de se compreender os processos em nível atômico. Simulações computacionais que permitem uma resolução precisa das equações da Mecânica Quântica têm um papel fundamental no estudo de nanoestruturas. Através dessas simulações é possível hoje realizar o estudo de situações realistas, de nanosistemas que envolvem de centenas a milhares de átomos, com uma descrição bastante realista das propriedades desses sistemas.

A miniaturização de dispositivos eletrônicos, ao mesmo tempo que introduz a perspectiva de novas tecnologias levanta questões importantes do ponto de vista da ciência básica. Dentre os candidatos previstos para aplicações estão os nanotubos. Os nanotubos possuem características extremamente interessantes tais como: facilidade para conduzir calor, enorme resistência mecânica ao longo do eixo [1, 2], porém muitas das suas possíveis aplicações dependem da funcionalização dos mesmos, ou seja, da alteração de suas propriedades mediante a substituição de um átomo, interação com um átomo ou molécula, aplicação de tensão, pressão etc. Neste sentido várias nanoestruturas resultantes da combinação de nanotubos com átomos, moléculas e estruturas das mais variadas foram propostas, entretanto a maior parte desses trabalhos são realizados com nanotubos de única camada (SWNT's) isolados, apesar de nanotubos de múltipla camada (MWNT's) serem mais comumente produzidos em laboratórios [3].

Com o desenvolvimento de sistemas nanoeletromecânicos (NEM's), combinações entre elementos eletrônicos em nanoescala tem sido considerados [4]. Neste caminho uma ideia que tem sido desenvolvida é combinar as vantagens dos nanotubos de carbono (CNT's) e dos nanotubos de nitreto de boro (BNNT's) em nanotubos de dupla camada (DWNT's), onde o BNNT funcionaria como uma capa de isolamento e o CNT como núcleo condutor. Estas novas estruturas, conhecidas como nanocabos, seriam ideais para aplicações que exigem grande resistência mecânica, resistência a altas temperaturas, estabilidade química e isolamento elétrico em sistemas nanoestruturados.

Atualmente, após as descobertas de Kroto, Iijima, Chopra e seus colaboradores [5, 6] a eletrônica, a medicina e muitas outras áreas estão na era da nanociência e nanotecnologia. Nestas os objetos de estudo se comportam de maneira diferente do que na suas formas convencionais, ou seja, existem alterações em propriedades físicas fundamentais dos materiais devido a sua redução dimensional. Por exemplo, em forma de *bulk*, o alumínio não é magnético, mas aglomerados muito pequenos de átomos de alumínio são magnéticos [7].

Além das modificações devidas à simples redução, as propriedades dos nanomateriais são mais sensíveis às variações de pressão, temperatura, campo elétrico etc. Estudos de nanotubo de carbono (CNT's), por exemplo, mostram que sob pressão externa os mesmos possuem grande rigidez na direção axial [8, 9]. Entretanto, na direção radial a estrutura dos CNT's pode ser facilmente alterada [10]. Trabalhos experimentais mostram que estas alterações têm início para pressões da ordem de 1 a 2 GPa [11, 12] e dependem do raio do tubo ($\sim \frac{1}{R^3}$) [13]. Além disso alguns tubos semicondutores podem ter a sua estrutura eletrônica alterada, passando a ter um caráter metálico [14].

Após pesquisas com CNT's, as propriedades físicas de uma série de nanomateriais submetidos a pressão foram investigadas. Dentre estes podemos citar os nanotubos de nitreto de boro (BNNT's), por serem considerados como componentes ideais para várias aplicações em nanociência e nanotecnologia. Os trabalhos realizados mostram que BNNT's apresentam alteração em sua seção transversal a partir de uma certa pressão crítica, de forma semelhante à que ocorre para os CNT's. Com o aumento da pressão os BNNT's zig-zag sofrem redução no gap de energia, permitindo aplicações óticas dos mesmos no intervalo de luz visível, enquanto que os nanotubos armchair mantem todas as suas características eletrônicas independentes da pressão aplicada [15, 16].

A partir de 1998 [17], com a inserção de $RuCl_3$ em um nanotubo de carbono de única camada (SWCNT) e com a descoberta dos *peapods* [18], muitos trabalhos tem sido realizados para investigar as propriedades desses nanomateriais híbridos¹, conhecidos como X@SWCNT, onde X é qualquer nanosistema inserido em um nanotubo. Neste caminho Mickelson e colaboradores [19] mostraram que é possível combinar as propriedades dos BNNT's e dos CNT's em uma nanoestrutura híbrida² formada a partir da quebra de fulerenos encapsulados em BNNT's. Estes tem sido cogitados como sistemas ideais

¹Outras linhas de híbridos também têm sido investigadas, como os nanotubos $B_xC_yN_z$ [20, 21]

²conhecida também como hetero-nanotubo ou cabo coaxial

para aplicações como nanofios em dispositivos nanoeletromecânicos ou nanosondas [22]. Cálculos *ab initio* mostraram que a estrutura eletrônica próxima ao nível de Fermi desses nanofios é dominada pelos elétrons *p* dos átomos de carbono e que o caráter eletrônico do conjunto depende fortemente da distância entre as paredes interna e externa do tubo [3].

Alguns trabalhos teóricos têm mostrado que, os tubos de BN e carbono devem estar separados por uma distância mínima de 0,35 nm, pois para separações dessa ordem a interação entre os tubos é extremamente fraca fazendo com que a maioria dos elétrons de condução sejam mantidos no tubo de carbono. Comportamento que se mantém mesmo sob grandes deformações mecânicas. Observou-se também que o processo de quebra desses heterosistemas sob tensão axial é diferente do que ocorre com os mesmos tubos separadamente e que os tubos conservam suas características eletrônicas mesmo sob condições extremas de temperatura e pressão [4, 23].

Na literatura ainda não é encontrada uma avaliação mais geral dessas estruturas sob condições extremas. O presente trabalho tem, portanto, o objetivo de preencher essa lacuna através do estudo *ab initio* do comportamento de *bundles* de nanocabos sob pressão hidrostática. Para tanto no capítulo 2 apresentamos uma revisão das estruturas do carbono e do nitreto de boro e algumas aplicações, bem como esses nanotubos são formados, sintetizados e quais suas propriedades físicas e as possíveis aplicações destes novos materiais. No capítulo 3 realizamos um estudo da teoria empregada nesta dissertação para efetuar as simulações desenvolvidas neste trabalho. No capítulo 4 apresentaremos os resultados encontrados através de uma abordagem de primeiros princípios das heterojunções sob pressão hidrostática e verificamos as alterações nas propriedades eletrônicas e estruturais destes materiais. Finalmente no capítulo 5 apresentamos as conclusões dos resultados obtidos.

2 Estrutura

O fato do arranjo de átomos de carbono diferenciar o grafite usado em um lápis de um diamante é apenas uma das grandes propriedades deste elemento, que é considerado um dos mais versáteis da natureza, por formar um vasto número de compostos tanto orgânicos como inorgânicos. Essa versatilidade é devida as diferentes hibridizações que o carbono pode assumir (sp , sp^2 e sp^3). A hibridização ocorre quando os orbitais eletrônicos s e p se misturam, ou seja, os orbitais $2s$ e $2p$ do carbono podem se superpor dando origem assim a formas híbridas. Este fenômeno é também a explicação para as diferentes formas alotrópicas nas quais o carbono pode ser encontrado.

As formas alotrópicas conhecidas até 1980 eram o carbono amorfo e os já mencionados grafite e diamante, onde o primeiro é caracterizado pela falta de ordem de longo alcance na estrutura cristalina o que traz grandes dificuldades para o seu estudo.

O alótropo do carbono mais abundante na natureza é o grafite, que consiste de planos decarbono (denominados de grafeno) superpostos unidos por ligações tipo π . Os planos são formados pela ligação (σ) de um átomo de carbono a outros três vizinhos através de ligações com hibridização sp^2 formando um rede hexagonal, estecristal é condutor (devido a grande mobilidade dos elétrons nas ligações π) e é extremamente frágil.

Sob pressões elevadas o carbono adota a forma alotrópica de diamante, na qual cada átomo de carbono liga-se a outros quatro dispostos tetraedricamente em ângulos de $109,5^\circ$ com hibridização sp^3 . O diamante é um material isolante com gap da ordem de $5,4$ eV e é uma das substâncias mais duras da natureza com reatividade química menor que a do grafite, apresentando uma elevada condutividade térmica.

A partir de 1985 outra forma alotrópica do carbono foi descoberta, os fulerenos [5]. Os fulerenos são uma vasta família de nanomoléculas de alta simetria onde átomos de carbono com hibridização $sp^{2+\delta}$ formam uma estrutura fechada. O tipo mais conhecido é o C_{60} (semelhante a uma bola de futebol) que possui 60 átomos de carbono, com diâmetro aproximado de 7\AA . Devido a sua forma e estrutura eletrônica os fulerenos tem várias propriedades físicas e químicas e dezenas de possíveis aplicações, tais como: rolamentos, baterias, lubrificantes, carregador de fármacos etc. A Figura (2.1) mostra as estruturas

cristalinas do grafite, do diamante e o fulereno.

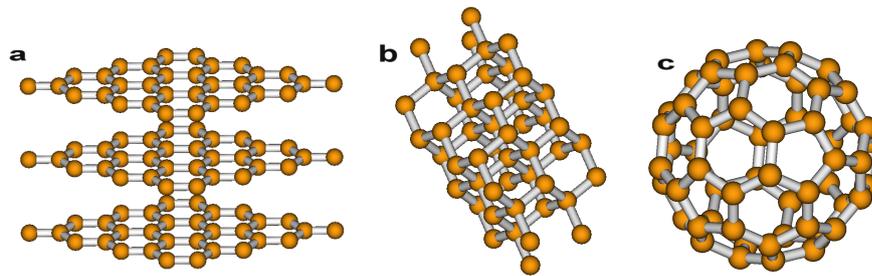


Figura 2.1: (a) grafite, (b) diamante e (c) fulereno.

A síntese de estruturas moleculares de carbono na forma de fulerenos estimulou intenso interesse na síntese de outras estruturas fechadas a partir do grafite, de forma que em 1991 Sumio Iijima reportou a descoberta de uma nova estrutura, os nanotubos de carbono (Figura (2.2)) [24]. Os CNTs são materiais constituídos em sua maioria por carbono com hibridização sp^2 , diâmetros da ordem de poucos nanômetros e várias propriedades extremamente interessantes, como por exemplo: facilidade para conduzir calor, enorme resistência mecânica ao longo do eixo[1, 2].

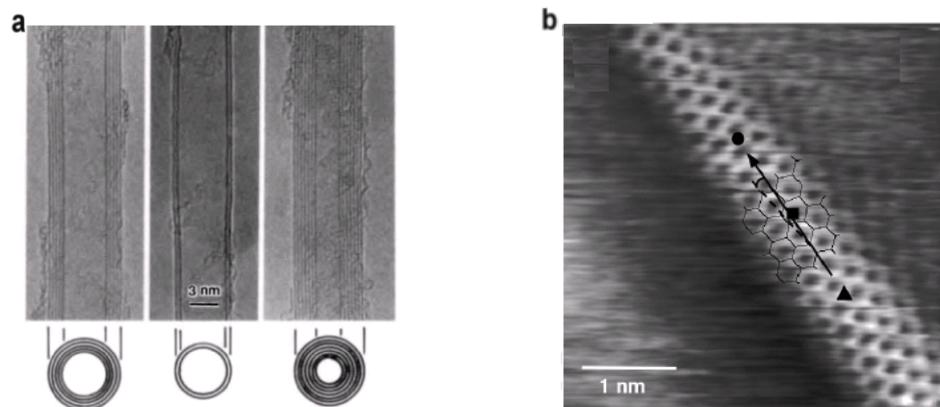


Figura 2.2: (a)Imagem dos tubos descobertos por Iijima [24] e (b) microscopia de varredura por tunelamento um CNT isolado [26]

A descoberta de Iijima despertou ainda mais o interesse da comunidade científica e muitos esforços foram feitos para aprimorar as técnicas de síntese destas estruturas, estudar as suas propriedades e descobrir outros materiais que pudessem apresentar estrutura tubular. O nitreto de boro (BN)¹, mostrou-se uma escolha interessante pois é

¹ O BN é um composto químico binário constituído de iguais proporções de boro (B) e nitrogênio (N).

isoeletrônico ao carbono e possui formas estruturais bastantes similares ao mesmo. O BN apresenta as fases estruturais hexagonal (h-BN), romboédrica (r-BN), wurtzita (w-BN) e cúbica (c-BN), bem como duas outras fases, pouco comuns: a fase amorfa (a-BN) e a fase turbostrática (t-BN) que é um tipo de fase h-BN com a forma distorcida [27]. As duas primeiras fases são compostas de ligação sp^2 e as outras com ligação sp^3 . A fase h-BN tem estrutura similar à do grafite e c-BN à do diamante como mostra a (Figura(2.3)).

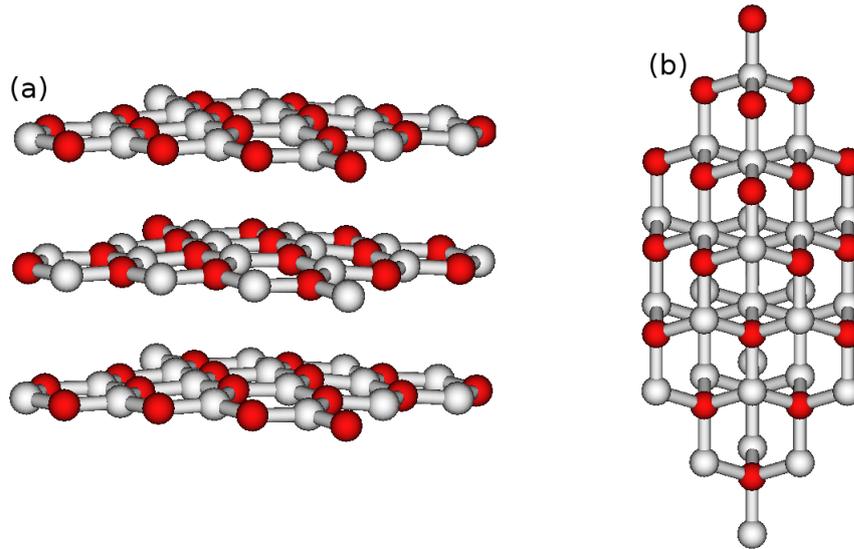


Figura 2.3: Fases (a) hexagonal e (b) cúbica do nitreto de boro, isoeletrônicas do grafite e diamante, respectivamente. O vermelho representa o átomo nitrogênio e o cinza o átomo de boro.

Uma nova fase do BN, os nanotubos de BN (BNNT's), foi teoricamente proposta em 1994 por Rubio e colaboradores [28] e sintetizada por Chopra e colaboradores em 1995 [6]. Os BNNT's apresentam propriedades bem peculiares, por exemplo: são considerados o segundo material mais duro depois dos CNT's e possuem caráter eletrônico independente da sua configuração geométrica algo que não acontece com os CNT's [16].

Do ponto de vista estrutural os CNT's e os BNNT's podem ser entendidos teoricamente como resultado do enrolamento de uma ou mais “folhas” de grafeno no caso dos CNT's e do h-BN no caso dos BNNT's em forma de cilindro, assim dependendo do número de camadas que formaram o tubo ele pode ser de única camada (SWNT), de duas camadas (DWNT) ou de múltipla camada (MWNT). Segundo Saito e colaboradores [29] os nanotubos possuem uma conformação espiral, denominada de quiralidade, que é

definida pelo vetor quiral² $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$. Conforme mostra a Figura (2.4) dependendo dos índices (n,m) os nanotubos podem ser classificados em três tipos:

- Zig-zag: quando $n \neq 0$, $m = 0$ e $\theta = 0^\circ$
- Armchair: quando $n = m \neq 0$ e $\theta = 30^\circ$
- Quiral: quando $n \neq m \neq 0$ e $0^\circ < \theta < 30^\circ$

onde $\theta = \arccos\left(\frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}}\right)$ é o ângulo quiral.

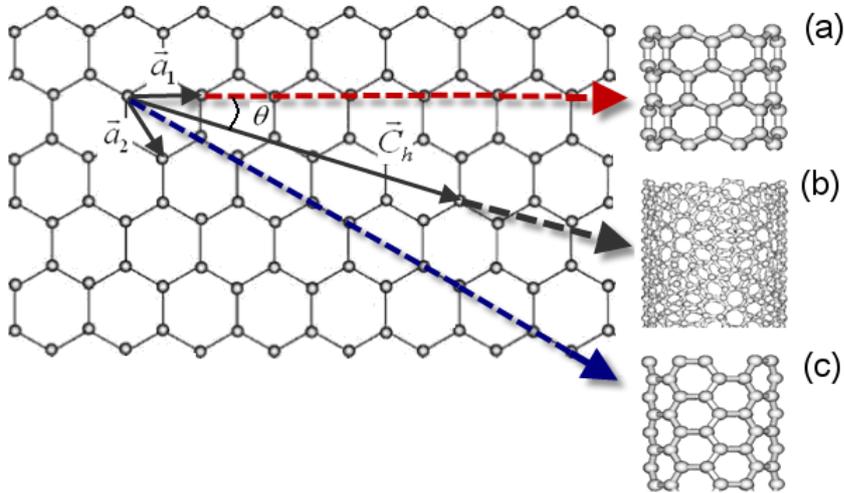


Figura 2.4: Ilustração da dependência de m , n e θ para as três quiralidades possíveis dos nanotubos: a) Zig-zag b) Quiral c) Armchair.

O caráter eletrônico dos CNTs é também definido pelos índices n e m e pelo diâmetro, onde a condição que determina se um nanotubo é metálico é dada por: $n - m = 3p$, onde p é um número inteiro. Esta relação mostra que nanotubos armchair são sempre metálicos e os zig-zag serão sempre semicondutores a menos que n seja múltiplo de 3 [30].

Cálculos quânticos de estrutura eletrônica realizados por Blase e colaboradores [31] mostram que os BNNTs possuem estabilidade eletrônica maior que os CNT's e comportamento semelhante ao de um semiconductor com gap's que podem chegar a aproximadamente 5,5 eV³. No mesmo trabalho detectou-se ainda que os BNNT's zig-zag possuem gap direto no ponto Γ e que os armchair possuem gap indireto na direção $\Gamma - X$.

² m e n são inteiros com $0 \leq m \leq n$ e \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são vetores que definem a célula unitária

³Valor confirmado pela utilização da espectroscopia eletrônica de baixa energia [32]

3 Fundamentação Teórica

Para determinar as propriedades eletrônicas e estruturais de heteronanotubos de maneira adequada, precisa-se utilizar a teoria que melhor se ajusta a escala de tamanho dos mesmos. Como no caso em questão o tamanho do sistema é da ordem de $10^{-9}m$ (1 nanometro), para determinar seu comportamento é necessário conhecer a função de onda total do sistema e a partir da mesma encontrar os observáveis físicos de interesse. Esta função de onda é determinada a partir da solução da Equação de Schrödinger independente do tempo que possui a seguinte forma:

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

sendo que \vec{r} e \vec{R} representam as posições dos elétrons e núcleos, respectivamente, e \hat{H} é o operador de Hamilton que pode ser explicitamente escrito como:

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

onde $\sum_k \frac{\vec{P}_k^2}{2M_k}$ representa a energia cinética nuclear, $\frac{1}{2} \sum_{kk'} \frac{Z_k Z_{k'}}{|\vec{R}_k - \vec{R}_{k'}|}$ o potencial repulsivo entre os núcleos, $\sum_i \frac{\vec{P}_i^2}{2}$ a energia cinética dos elétrons, $\frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ o potencial repulsivo entre os elétrons e $\sum_{ki} \frac{Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|}$ o potencial de atração entre núcleos e elétrons ¹. O Hamiltoniano 3.2 pode ainda ser escrito na forma de operadores do seguinte modo:

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

Em situações reais só podemos encontrar soluções exatas da Equação (3.1) com o Hamiltoniano da Equação (3.2) para o átomo de hidrogênio ou hidrogenóides. Porém sabendo que os núcleos são muito mais massivos que os elétrons e que estes respondem quase que instantaneamente ao movimento daqueles, de modo que a energia do sistema é sempre a menor possível, Born e Oppenheimer [33] simplificaram a Equação (3.1) considerando que os movimentos eletrônico e nuclear podem ser separados. Assim com o desacoplamento dos termos puramente nucleares temos:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = [\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne}]\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}), \quad (3.4)$$

¹Os termos descritos acima estão em unidades atômicas, onde $\hbar = m_e = |e| = 1$.

onde para $\Psi(\vec{r})$ deve valer: $\int |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 d^3r_1 \dots d^3r_N = 1$ e $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)$.

3.1 Teoria do funcional da densidade (DFT)

Apesar da Equação (3.4) ser significativamente mais simples que a sua precedente a mesma ainda não tem solução exata para sistemas com muitos elétrons. Durante muito tempo métodos numéricos, como o de Hartree-Fock e outros [30], foram utilizados para tentar sanar essa impossibilidade. Em 1964 e 1965, Hohenberg-Kohn [34] e Kohn-Sham [35] propuseram uma reformulação na forma de resolver a Equação (3.4) baseada não mais na função de onda do sistema, mas na densidade eletrônica. Esta reformulação ficou conhecida como a Teoria do Funcional da Densidade e fundamenta-se nos seguintes teoremas:

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 $\rho_o(\vec{r})$ exata.

Com esses dois teoremas Hohenberg e Kohn demonstram que é possível determinar o estado fundamental de um sistema tendo como ponto de partida a densidade eletrônica do mesmo. Assim sendo, a densidade eletrônica no estado fundamental substitui a função de onda como variável básica na obtenção dos observáveis físicos, isso ocorre escrevendo os valores esperados dos operadores como funcionais da densidade, ou seja, todos devem ser escritos em função de $\rho(\vec{r})$. Hohenberg e Kohn definiram o funcional da energia da seguinte forma:

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (3.5)$$

sabendo que o valor esperado de um operador \hat{A} qualquer de uma variável que atue nas coordenadas eletrônicas do sistema pode ser escrito como funcional da densidade eletrônica na forma $\langle \hat{A} \rangle = \int A(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r$ [36], pode-se então reescrever a Equação (3.5) como:

$$E[\rho] = \int v_{ex}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (3.6)$$

onde os dois últimos termos, que representam a energia cinética dos elétrons ($T_e[\rho]$) e o

potencial de interação elétron-elétron ($V_{ee}[\rho]$), ainda não podem ser escritos explicitamente como funcionais da densidade.

Kohn-Sham propuseram uma solução² para este problema supondo que a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema de partículas interagentes é igual à de um sistema de partículas não interagentes. A equação de Schrödinger para um elétron nesse novo sistema, considerando-se fixos os demais elétrons e núcleos, é dada por:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.7)$$

onde $V_{ef}(\vec{r})$ é o potencial efetivo médio gerado pelos outros elétrons e núcleos. A densidade eletrônica e a energia cinética para este sistema são:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) \quad (3.8)$$

$$T[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r})\nabla^2\psi_i(\vec{r})d^3r \quad (3.9)$$

percebe-se que, a diferença entre este sistema fictício e o sistema real é a interação natural existente entre os constituintes e a forma do potencial efetivo é que determina como ocorre essa interação. A expressão da interação eletrônica para uma distribuição fixa de cargas é conhecida como energia de Hartree, e pode ser expressa como funcional da densidade da seguinte forma:

$$E_H = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' \quad (3.10)$$

De posse dessas informações Kohn e Sham escreveram um funcional de energia para o sistema interagente dado pela expressão:

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r})\nabla^2\psi_i(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int v_{ex}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + E_{tc}[\rho] \quad (3.11)$$

onde o termo³ desconhecido ($E_{tc}[\rho]$) engloba todos os termos que dizem respeito ao efeito de troca devido ao princípio de exclusão de Pauli e o efeito de correlação devido ao fato de o movimento dos elétrons não ser independente. A expressão para a energia de troca e correlação não pode ser conhecida de forma exata, entretanto considerando que a densidade varia suavemente, a energia de troca e correlação pode ser escrita aproximadamente

²Esta solução é conhecida como *ansatz* de Kohn-Sham.

³comumente denominado de energia de troca e correlação

como:

$$E_{tc}[\rho] = \int \epsilon_{tc}[\rho, \vec{r}] \rho(\vec{r}) d^3r \quad (3.12)$$

onde ϵ_{tc} é a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo.

De acordo com o Teorema 2 vemos que a Equação (3.11) deve ter um mínimo para a densidade do estado fundamental, ou seja:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \Big|_{\rho \rightarrow \rho_0} = 0 \quad (3.13)$$

porém a variação na densidade deve ser feita de modo que o número de constituintes permaneça constante, isto é, $\int \rho(\vec{r}) d^3r = N$. Aplicando este vínculo à Equação (3.13) através do método dos multiplicadores de Lagrange temos:

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E[\rho] - \varepsilon_i \left[\int \rho(\vec{r}) d^3r - N \right] \right\} \delta \rho = 0 \quad (3.14)$$

Utilizando a Equação (3.11) e aplicando a regra da cadeia para o funcional da energia cinética tem-se:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \int \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) \frac{\delta \psi_i^*(\vec{r})}{\delta \rho} \delta \rho d^3r + \int \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \delta \rho d^3r d^3r' + \int v_{ex}(\vec{r}) \delta \rho d^3r + \\ & + \int \mu_{tc}[\rho, \vec{r}] \delta \rho d^3r - \varepsilon_i \int \delta \rho d^3r = 0. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Esta ainda pode ser reescrita na seguinte forma compacta

$$\int \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) \frac{\delta \psi_i^*(\vec{r})}{\delta \rho} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + v_{ex}(\vec{r}) + \mu_{tc}[\rho, \vec{r}] - \varepsilon_i \right\} \delta \rho d^3r = 0 \quad (3.16)$$

sendo que $\mu_{tc} = \epsilon_{tc} + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \epsilon_{tc}[\rho]}{\delta \rho}$ é o potencial de troca e correlação. Da Equação (3.8) podemos encontrar

$$\frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta \psi_i^*(\vec{r})} = \psi_i(\vec{r}) \Rightarrow \frac{\delta \psi_i^*}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{1}{\psi_i(\vec{r})} \quad (3.17)$$

substituindo este resultado na Equação (3.16) e desenvolvendo chegamos a:

$$\int \left\{ \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + v_{ex}(\vec{r}) + \mu_{tc}[\rho, \vec{r}] - \varepsilon_i \right] \psi_i(\vec{r}) \right\} \delta \psi_i^* d^3r = 0. \quad (3.18)$$

A única forma dessa expressão ser verdadeira é fazer com que todo o termo entre chaves seja identicamente nulo, ou seja,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + v_{ex}(\vec{r}) + \mu_{tc}[\rho, \vec{r}] \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.19)$$

ou ainda

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ks} \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.20)$$

onde

$$V_{ks} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + v_{ex}(\vec{r}) + \mu_{tc}[\rho, \vec{r}] \quad (3.21)$$

Agora toda a atenção volta-se para a Equação (3.20), que é conhecida como Equação de Kohn-Sham, pois é através das soluções desta, conhecidas como orbitais de Kohn-Sham, que iremos determinar as propriedades dos sistemas estudados. Entretanto, a determinação de V_{ks} , e conseqüentemente a solução do problema, depende da forma de um termo ainda desconhecido, a densidade de energia de troca e correlação (ϵ_{tc}), porém dentro da teoria do funcional da densidade este termo não é conhecido de forma exata. Por conta disso foram desenvolvidas formas aproximadas para este termo, onde as de maior destaque são a Aproximação da Densidade Local (LDA) e Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA).

Na LDA considera-se que localmente só há uma pequena variação na densidade, ou seja, assume-se assim que o sistema comporta-se como um gás de elétrons homogêneo. Como não existe uma forma exata então o que se faz é uma parametrização desse termo. A parametrização mais utilizada é a proposta por Ceperley e Alder [37], que descreve o funcional em questão como:

$$E_{tc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{tc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3r \quad (3.22)$$

Nesta aproximação ϵ_{tc}^{hom} é a já mencionada densidade de energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo. Este termo pode ainda ser dividido em

$$\epsilon_{tc}^{hom} = \epsilon_t^{hom} + \epsilon_c^{hom} \quad (3.23)$$

logo

$$E_{tc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \{ \epsilon_t^{hom}[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c^{hom}[\rho(\vec{r})] \} d^3r = E_t^{LDA} + E_c^{LDA} \quad (3.24)$$

onde a energia de troca (E_t^{LDA}) pode ser escrita analiticamente através da teoria de Hartree-Fock [38] como

$$E_t^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (3.25)$$

A LDA apresenta resultados muito precisos nos cálculos de propriedades estruturais e eletrônicas, como o parâmetro de rede e cálculo de estruturas de banda. Apesar disso, esta aproximação pode apresentar problemas quando a densidade eletrônica for não uniforme. Uma forma de melhorar esta aproximação seria introduzir no funcional ϵ_{tc}^{hom}

também a dependência dessa variação na densidade em forma de gradiente ($\nabla\rho(\vec{r})$). Esta combinação é denominada de Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA). Assim sendo, na GGA a energia de troca e correlação é escrita como:

$$E_{tc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{tc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]d^3r \quad (3.26)$$

Utilizando o funcional GGA, tem-se uma melhor descrição das transições de energia $s - d$, sem modificar muito as suas energias de ionização.

Depois de definir a aproximação que será utilizada, resta agora determinar as soluções da Equação (3.19). Porém, para resolver esta é necessário conhecer V_{ks} e para tanto precisa-se da densidade do estado fundamental e vice-versa. Uma forma de resolver esse impasse é o método de auto-consistência, isto é, assume-se uma forma para a densidade e a partir desta encontra-se um V_{ks} e resolve-se a Equação (3.19) determinando os orbitais $\psi_i(\vec{r})$ e a partir destes uma nova densidade eletrônica para o sistema. Se a diferença entre esta nova densidade e a densidade inicial obedecer a um certo critério de convergência então os observáveis são encontrados, caso contrário deve-se construir uma nova densidade e o processo deve continuar até que o critério seja atingido.

Pode-se encontrar a energia total do sistema em termos dos autovalores (ε_i) a partir da Equação (3.19). Isto é feito multiplicando-a por $\psi_i^*(\vec{r})$, integrando sobre todo o espaço e somando sobre todos os elétrons. Procedendo desta forma tem-se:

$$\sum_i \varepsilon_i = \int \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d^3r' + v_{ex}(\vec{r}) + \mu_{tc}[\rho, \vec{r}] \right\} \psi_i(\vec{r})d^3r \quad (3.27)$$

que, utilizando as Equações (3.8) e (3.9) assume a forma

$$\sum_i \varepsilon_i = T_s[\rho] + \iint \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d^3rd^3r' + \int v_{ex}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + \int \mu_{tc}[\rho, \vec{r}]\rho(\vec{r})d^3r \quad (3.28)$$

comparando esta com a Equação (3.11) encontra-se

$$E[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d^3rd^3r' + \int (\epsilon_{tc}[\rho, \vec{r}] - \mu_{tc}[\rho, \vec{r}])\rho(\vec{r})d^3r \quad (3.29)$$

que é a energia procurada.

3.2 Aproximação de pseudopotenciais

Esta aproximação baseia-se na “ideia” de que os elétrons nos átomos, podem ser divididos em duas categorias: elétrons de caroço e elétrons de valência. Os elétrons de

caroço estão mais fortemente ligados núcleo atômico e possuem pouca participação nas ligações químicas, permanecendo assim praticamente inalterados quando o átomo está em diferentes ambientes químicos. Os elétrons de valência estão mais fracamente ligados aos núcleos e são responsáveis pelas ligações químicas e portanto definem a maior parte das propriedades de moléculas e sólidos. Com isso podemos trocar o problema com todos os elétrons por outro em que os elétrons de valência são considerados sob a influência de um pseudopotencial resultante da interação entre o forte potencial iônico atrativo e o potencial repulsivo dos elétrons de caroço.

Podemos construir pseudopotenciais a partir da solução da Equação (3.19) para um átomo livre da influência de campos externos. Assim, considerando uma distribuição de carga esfericamente simétrica tem-se:

$$\left[-\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{ps}(\rho, \vec{r}) \right] \psi_{n,l}^{ps}(\vec{r}) = \varepsilon_{n,l} \psi_{n,l}^{ps}(\vec{r}) \quad (3.30)$$

onde $V_l^{ps}(\rho, \vec{r})$ é o pseudopotencial que substitui o potencial de Kohn-Sham, n é o número quântico principal e l o número quântico de momento angular. A solução da Equação (3.30) determina a pseudofunção de onda radial. Substituindo

$$P_l(\vec{r}) = r \psi_{n,l}^{ps}(\vec{r}) \quad (3.31)$$

a Equação (3.30) torna-se

$$\left[-\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{ps}(\rho, \vec{r}) \right] P_l(\vec{r}) = \varepsilon_{n,l}^{ps} P_l(\vec{r}) \quad (3.32)$$

da Equação (3.32) vê-se que:

$$V_l^{ps}(\rho, \vec{r}) = \varepsilon_{n,l}^{ps} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r^3 P_l(\vec{r})} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} [r P_l(\vec{r})] \right) \quad (3.33)$$

Para que o potencial dado pela Equação (3.33) corresponda ao potencial efetivo sentido pelos elétrons de valência a pseudofunção de onda deve obedecer a certos critérios, são eles:

1. Os autovalores calculados pela Equação (3.30) devem coincidir com os pseudoautovalores, ou seja, $\varepsilon_{n,l} = \varepsilon_{n,l}^{ps}$;
2. A pseudofunção de onda e a função de onda de todos os elétrons devem coincidir para $r > r_i$, onde r_i é o raio da região de caroço. Além disso, as suas derivadas devem ser iguais em $r = r_i$;

3. As integrais de 0 a r , $r > r_i$ das densidades de carga da função de onda de todos os elétrons devem ser iguais às das soluções obtidas com o pseudopotencial;
4. A derivada logarítmica e a primeira derivada em relação a energia da pseudofunção e da função de onda de todos os elétrons devem ser iguais para $r > r_i$.

Os pseudopotenciais construídos a partir de pseudofunções que atendem estas condições são conhecidos como pseudopotenciais de norma conservada. A forma mais utilizada para a pseudofunção de onda foi a proposta por Kerker [39] e posteriormente aprimorada por Troullier-Martins [40]. O procedimento utilizado por Kerker determina que a pseudofunção deve comportar-se como uma função analítica da seguinte forma

$$P_l(\vec{r}) = \begin{cases} \psi_{n,l}(\vec{r}) & \text{se } r \geq r_i \\ r^l e^{p(\vec{r})} & \text{se } r \leq r_i \end{cases} \quad (3.34)$$

onde $p(\vec{r}) = c_0 + c_2 r^2 + c_3 r^3 + c_4 r^4$.

Troullier e Martins mostraram que o pseudopotencial poderia ser ainda mais suave sem que haja a necessidade de aumentar o raio de corte se $p(\vec{r}) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}$. Entretanto, além das condições já prescritas, a pseudofunção de Troullier-Martins deve ter derivadas contínuas até quarta ordem em $r = r_i$ e o pseudopotencial deve ser zero na origem.

O pseudopotencial, assim como os constituintes da região de caroço, não deve ser influenciado pelo ambiente químico em que se encontra, para tanto deve-se retirar a contribuição dos elétrons de valência da Equação (3.33). Isto é feito removendo o potencial de Hartree e o potencial de troca e correlação calculados a partir de $P_l(\vec{r})$ do pseudopotencial total. O resultado desta operação é conhecido como pseudopotencial iônico ($V_{ion,l}^{ps}(\vec{r})$) e é dado por [40]:

$$V_{ion,l}^{ps}(\vec{r}, l) = V_l^{ps}(\vec{r}) - V_H^{ps}(\vec{r}) - \mu_{tc}^{ps}(\vec{r}). \quad (3.35)$$

Quando esta aproximação é aplicada à DFT a Equação (3.11) passa a ter o seguinte formato

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d^3 r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho^v(\vec{r}) \rho^v(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r d^3 r' + \int V_{ion,l}^{ps}(\vec{r}) \rho^v(\vec{r}) d^3 r + E_{tc}[\rho^v(\vec{r}), \rho^c(\vec{r})] \quad (3.36)$$

onde $\rho^v(\vec{r})$ é a densidade eletrônica de valência. Praticamente toda a dependência da densidade eletrônica de caroço foi colocada em $V_{ion,l}^{ps}(\vec{r})$, porém esta separação só pode ser

completa caso as densidades eletrônicas de caroço e valência estejam bem separadas, pois

$$E_{tc}[\rho^v(\vec{r}), \rho^c(\vec{r})] = E_{tc}[\rho^v(\vec{r})] + E_{tc}[\rho^c(\vec{r})] \quad (3.37)$$

então

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho^v(\vec{r}) \rho^v(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int V_{ion,l}^{ps}(\vec{r}) \rho^v(\vec{r}) d^3r + E_{tc}[\rho^v(\vec{r})]. \quad (3.38)$$

No entanto, se houver sobreposição das densidades, a separação (3.37) não poderá ser realizada. Neste caso, deve-se utilizar correção de caroço [41]. Isto é feito escrevendo o pseudopotencial iônico da seguinte forma [40]:

$$V_{ion,l}^{ps}(\vec{r}) = V_l^{ps}[\rho(\vec{r})] - V_H^{ps}[\rho^v(\vec{r})] - V_{tc}^{ps}[\rho^v(\vec{r}) + \rho^c(\vec{r})] \quad (3.39)$$

A utilização do pseudopotencial iônico dado pela Equação 3.39 fará com que cada componente do momento angular da função de onda esteja sujeita a um potencial diferente, este efeito aparece por causa da dependência angular do pseudopotencial. Entretanto, pode ser feita uma separação em que toda a dependência de l é separada em uma parte semilocal ($\hat{V}_{semi,l}^{ps}(\vec{r})$), ou seja,

$$V_{ion,l}^{ps}(\vec{r}) = V_{loc}^{ps}(\vec{r}) + \sum_{l,m} \hat{V}_{semi,l}^{ps}(\vec{r}) \quad (3.40)$$

onde, $V_{loc}^{ps}(\vec{r})$ é a parte local do pseudopotencial que depende apenas da distância ao núcleo e $\hat{V}_{semi,l}^{ps}(\vec{r}) = |lm\rangle \delta V_{l,i}^{ps}(\vec{r}) \langle lm|$. Para raios grandes $V_{ion,l}^{ps}(\vec{r})$ deve comportar-se como $-\frac{Z_{valência}}{r}$, ou seja, a parte dependente do momento angular deve tender a zero para $r \geq r_i$ [40].

Com o objetivo de reduzir o número de integrais necessárias para calcular a parte semilocal, Kleinman e Bylander [42] propuseram um procedimento que a transforma em não-local e totalmente separada. Este procedimento resulta em:

$$V_l^{KB}(\vec{r}) = \frac{|\hat{V}_{semi,l}^{ps}(\vec{r}) \psi_{n,l}^{ps}(\vec{r})\rangle \langle \hat{V}_{semi,l}^{ps}(\vec{r}) \psi_{n,l}^{ps}(\vec{r})|}{|\psi_{n,l}^{ps}(\vec{r})\rangle \hat{V}_{semi,l}^{ps}(\vec{r}) \langle \psi_{n,l}^{ps}(\vec{r})|} \quad (3.41)$$

3.3 Funções de base atômica

Pode-se perceber que para resolver qualquer problema com a teoria explicitada nos capítulos precedentes é necessário conhecer as autofunções da Equação (3.19), porém

resolver esta equação para moléculas e sólidos é extremamente complicado. Por conta disso na maioria dos programas os orbitais de Kohn-Sham são expandidos como uma combinação linear do tipo:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_i c_i \phi_i(\vec{r}) \quad (3.42)$$

sendo $\phi_i(\vec{r})$ funções de base centradas nos átomos. As funções mais utilizadas são as ondas planas, os orbitais tipo gaussianos e os orbitais atômicos numéricos.

Para sistemas cristalinos as funções de base mais confiáveis são as ondas planas, pois reproduzem melhor as condições periódicas de contorno para o cálculo de estrutura eletrônica. Porém, há necessidade de utilização de um grande número de ondas planas para descrever um único átomo, o que torna o seu custo computacional muito alto. Já com a representação gaussiana esse problema é reduzido significativamente, além de ser aplicável a praticamente todos os elementos da tabela periódica. Entretanto, a falta de critério para convergência é um problema a ser considerado.

Os orbitais atômicos numéricos, são um conjunto de base que podem ser conseguidas resolvendo a Equação (3.19) para átomos isolados. Estas são mais flexíveis que os orbitais tipo gaussiano e permitem uma maior localização das funções de base através da imposição de condições de contorno, pela adição de um potencial de confinamento ao pseudopotencial ou pela multiplicação dos orbitais atômicos livres por uma função de corte.

O programa utilizado neste trabalho foi o SIESTA [43] (*Spanish Initiative for the Electronic Simulations of Thousand of Atoms*), que utiliza uma combinação linear de orbitais atômicos para descrever as autofunções do hamiltoniano. Para este programa as funções de base são compostas pelo produto

$$\phi^{Inlm}(\vec{r}) = \phi^{Inl}(\vec{r}_I) Y_{lm}(\hat{r}_I) \quad (3.43)$$

onde, $\phi^{Inl}(\vec{r}_I)$ é uma função radial numérica e $Y_{lm}(\hat{r}_I)$ os harmônicos esféricos. Os índices I , n e l indicam, respectivamente, o átomo onde a função de base esta localizada, o número quântico principal e o número quântico de momento angular. A base mais simples implementada pelo SIESTA, conhecida como "single- ζ " (SZ), pode ser obtida pela equação

$$\left[-\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(\rho, \vec{r}) \right] \phi_{l,m}^{1\zeta}(\vec{r}) = (\varepsilon_{n,l} + \delta\varepsilon_{n,l}) \phi_{l,m}^{1\zeta}(\vec{r}) \quad (3.44)$$

com $V_l(\rho, \vec{r}) = V_l^{PS}(\rho, \vec{r}) + V_{conf}(\vec{r})$, onde

$$V_{conf}(\vec{r}) = \frac{V_0 e^{-\frac{r_c - r_i}{r - r_i}}}{r_c - r} \quad (3.45)$$

é o potencial de confinamento escolhido de forma que V_l seja igual ao pseudopotencial na região de caroço e seja divergente além de um certo raio de *cutoff* (r_c). Este tratamento faz com que $\phi_{l,m}^{1\zeta}$ seja nula a partir de r_c restringindo assim a ação das funções apenas a um certo número de vizinhos mais próximos. Para conseguir uma base na qual os efeitos de confinamento sejam iguais para todos os orbitais é necessário escolher uma energia “*shift*” ($\delta\varepsilon_{n,l}$) comum para todos os átomos e para todo l .

A base SZ proporciona extrema rapidez, mesmo em cálculos com grande número de átomos, entretanto pode ser utilizada apenas para descrições qualitativas. Para obter uma maior precisão é necessário acrescentar à primeira ζ uma segunda função para cada momento angular, este conjunto é conhecido como “*double - ζ* ” (DZ). Esta é obtida subtraindo a primeira por uma função auxiliar que tem o mesmo comportamento da SZ acima de um certo raio de *split* (r_s) menor que r_c . Assim, tem-se que:

$$\phi_{l,m}^{2\zeta} = \begin{cases} \phi_{l,m}^{1\zeta} - r^l(a_l - b_l r^2) & r < r_s \\ 0 & r \geq r_s \end{cases} \quad (3.46)$$

sendo a_l e b_l constantes ajustadas de modo que esta função e sua primeira derivada sejam contínuas em r_s . Para determinar um valor comum para esse raio a norma de $\phi_{l,m}^{1\zeta}$ foi estabelecida empiricamente da seguinte forma [43]:

$$4\pi \int_{r_i^s}^{\infty} |\phi_{l,m}^{1\zeta}|^2 r^2 dr = 0,15. \quad (3.47)$$

Para poder levar em conta as deformações causadas pelas ligações químicas pode-se utilizar, em conjunto com a base DZ, orbitais de polarização. Estes são encontrados através da perturbação do sistema por um pequeno campo elétrico. Os orbitais de polarização, encontrados resolvendo o problema perturbado, são escritos como:

$$\phi_{l+1}(\vec{r}) = \varphi_{l+1}(\vec{r}) Y_{l+1,m}(\hat{r}). \quad (3.48)$$

Este orbital polarizado é somado à base DZ formando a base conhecida como DZP, nesta base os orbitais tipo s , por exemplo, podem ser aumentadas utilizando funções que descrevem orbitais tipo p . Estas bases aumentadas descrevem melhor as características de fenômenos de hibridização, por carregarem características de dois orbitais.

4 Resultados

Com o objetivo de melhor compreender as propriedades de hetero-nanotubos submetidos à pressão hidrostática, no presente trabalho realizamos um estudo *ab initio* do comportamento de *bundles* de hetero-nanotubos sob pressão hidrostática. Os modelos por nós estudados foram CNT (6,0) encapsulado em um BNNT (14,0) (CNT(6,0)@BNNT(14,0)) e BNNT (6,0) encapsulado em um CNT (14,0) (BNNT(6,0)@CNT(14,0)). A Figura 4.1 (a) e (b) mostra as estruturas atômicas dos CNT(6,0)@BNNT(14,0) e BNNT(6,0)@CNT(14,0), respectivamente.

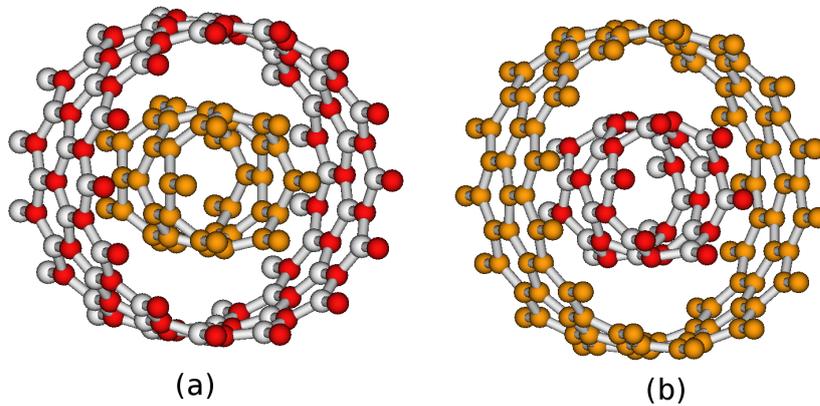


Figura 4.1: Representação das estruturas atômicas dos (a) CNT(6,0)@BNNT(14,0) e (b) BNNT(6,0)@CNT(14,0). As cores vermelha, cinza e laranja representam os átomos de nitrogênio, boro e carbono, respectivamente.

As simulações foram realizadas utilizando o método da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [34, 35] implementada no programa computacional SIESTA [43]. O potencial de troca e correlação foi tratado através da aproximação do gradiente generalizado (GGA). A interação entre os elétrons de caroço e elétrons de valência foi tratada via pseudopotencial de Troullier-Martins [40]. As autofunções do hamiltoniano de Kohn-Sham são descritas por uma combinação linear de pseudo-orbitais atômicos DZP, onde o *mesh cutoff* empregado foi de 150 Ry com um *energy shift* de 0,05 eV.

Os sistemas considerados são simulados como um cristal infinito, o qual é gerado a partir da replicação de uma supercélula hexagonal na qual os hetero-nanotubos

são dispostos de forma que a distância entre os mesmos seja igual ao diâmetro do tubo externo mais 3,33 Å. A Zona de Brillouin é descrita por 18 pontos k' s considerados na direção de alta simetria Γ -M-L-A- Γ [44] (como mostrado na Figura 4.2). Para todos os valores de pressão por nós considerados tanto os parâmetros de rede como as posições atômicas foram completamente otimizados utilizando a minimização via gradiente conjugado. O critério de convergência para cada geometria considerada foi que a força sobre cada coordenada atômica fosse menor que 0,09 eV/Å.

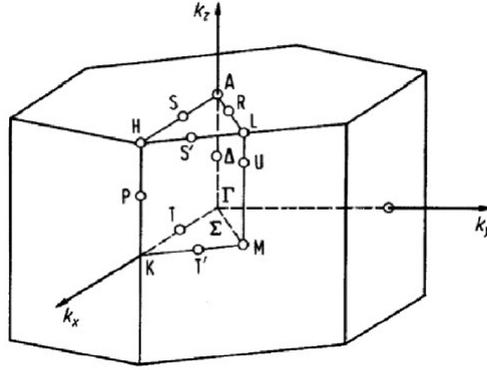


Figura 4.2: Pontos de alta simetria da Zona de Brillouin de uma rede hexagonal

A energia coesiva (E_c) dos sistemas estudados para cada valor de pressão foi calculada através da expressão:

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

sendo que E_0 é a energia total do sistema a pressão 0 GPa e E_P é a energia total dos sistemas submetidos à diferentes valores de pressão.

4.1 *Bundle* de CNT(6,0)@BNNT(14,0)

Utilizando a metodologia descrita acima, analizaremos nesta seção o bundle CNT(6,0)@BNNT(14,0) submetidos à pressão hidrostática de 0,0, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 5,0, 7,0, 10,0, 15,0, 20, 25,0 GPa. A célula unitária deste sistema possui 8,58 Å de comprimento, sendo composta de 160 átomos no total. A célula unitária inicial para o sistema é replicada criando infinitos nanotubos nas direções x e y . Todos os tubos são considerados infinitos na direção z , para evitar o efeitos de borda.

A Figura 4.3 (a) mostra a supercélula após a relaxação dos cálculos, onde destacamos os vetores **a** e **b**, definidos como sendo a distância entre os centros dos nanotubos. Na Figura 4.3 (b), (c), (d), (e) e (f) temos as estruturas relaxadas do *bundle* CNT(6,0)@BNNT(14,0) submetidos a pressão de 0,0, 1,0, 7,0, 10,0, 20,0 e 25,0 GPa, respectivamente. Analizando diretamente a figura 4.3, podemos observar que a pressão de 1,0 GPa os tubos já não apresentam a forma circular (4.3 (b)) e sim uma estrutura levemente achatada, mas apenas nos tubos externos. Outra modificação que ocorre nos tubos é em torno de 10,0 GPa, onde podemos observar que o achatamento dos tubos externos se torna mais acentuados, e os tubos internos passam a apresentar um leve achatamento. Já os nanotubos submetidos a pressão de 20,0 e 25,0 GPa apresentam uma forma que denominaremos aqui por falta de uma classificação melhor de casca de nozes, mas somente os tubos externos, enquanto os tubos internos permanecem na forma ovalada. Assim, podemos concluir que os tubos deste sistema sofrem dois tipos de transformação, uma em torno de 1,0 GPa onde os tubos passam da forma circular para a forma levemente achatada e outra em torno de 10,0 GPa, que passa da forma achatada para a forma casca de nozes.

Afim de qualificar as variações no sistema, plotamos as variações dos parâmetros **a** e **b** Figura 4.4 (a) e (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 4.4 (a) e (b), para as magnitudes **a** e **b**, respectivamente. Podemos observar que tanto o parâmetro **a** quanto o **b** diminuem conforme os valores da pressão aplicada aumentam e que em torno de 10,0 GPa ocorre uma alteração no comportamento da curva, provavelmente devido a mudança da forma achatada para a forma casca de nozes, pois os parâmetros **a** e **b** são alterados conforme os tubos são achatados. Inferimos também que essa mudança na curva pode estar associada com a redução do volume do sistema conforme os valores da pressão aplicada aumentam.

O gráfico da diferença percentual do volume relativo (o módulo da diferença entre o volume dos sistemas sem pressão e os sistemas com variação de pressão) em relação a pressão é mostrado na Figura 4.5. Nesta figura, a dependência da pressão a curva novamente mostra uma descontinuidade ao redor de 10,0 GPa, corroborando a nossa suposição de que neste ponto ocorre a transição da forma ovalada para a forma casca de nozes.

A Figura 4.6 mostra o gráfico da energia coesiva, calculada através de expressão

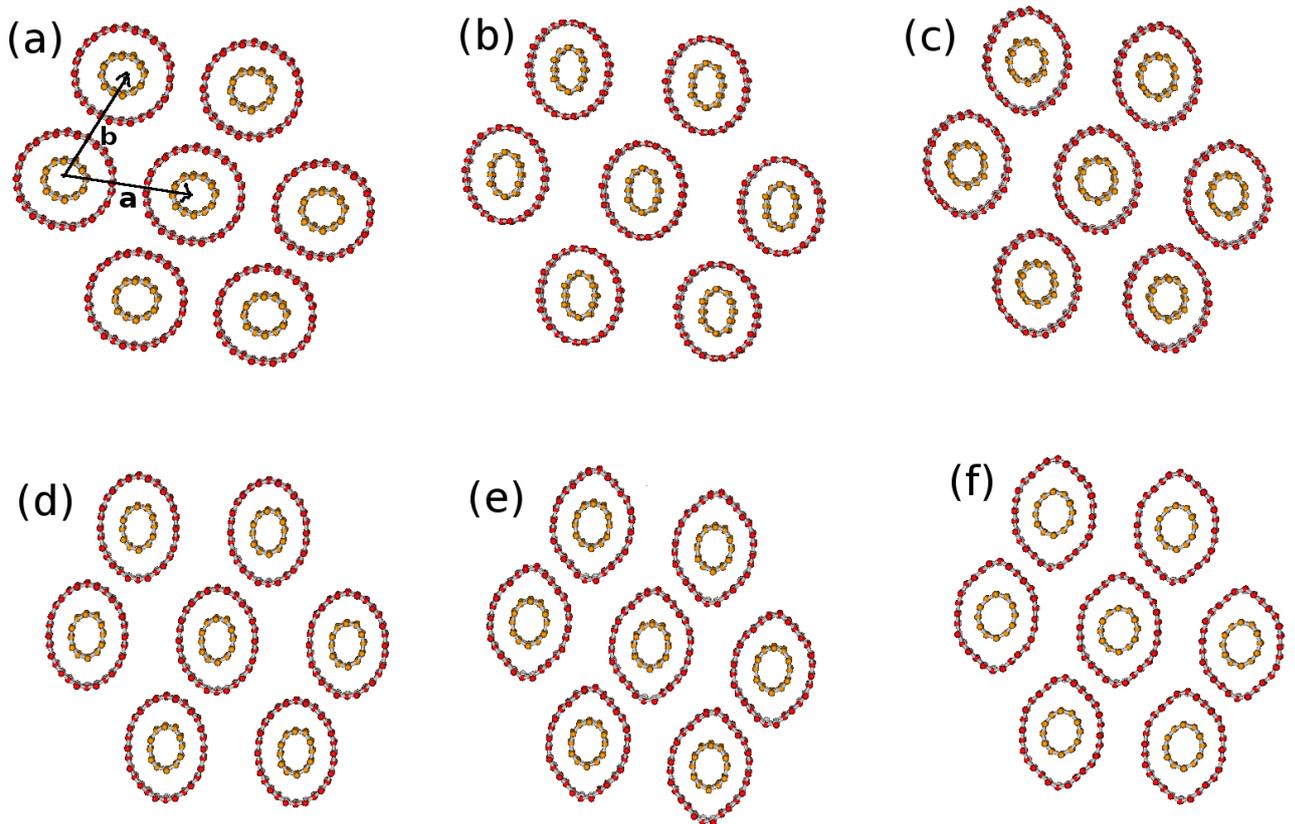


Figura 4.3: Estrutura otimizada do *bundle* de CNT(6,0)@BNNT(14,0) sob pressão de (a) 0,0, (b) 1,0, (c) 7,0, (d) 10,0, (e) 20,0 e (f) 25,0 GPa.

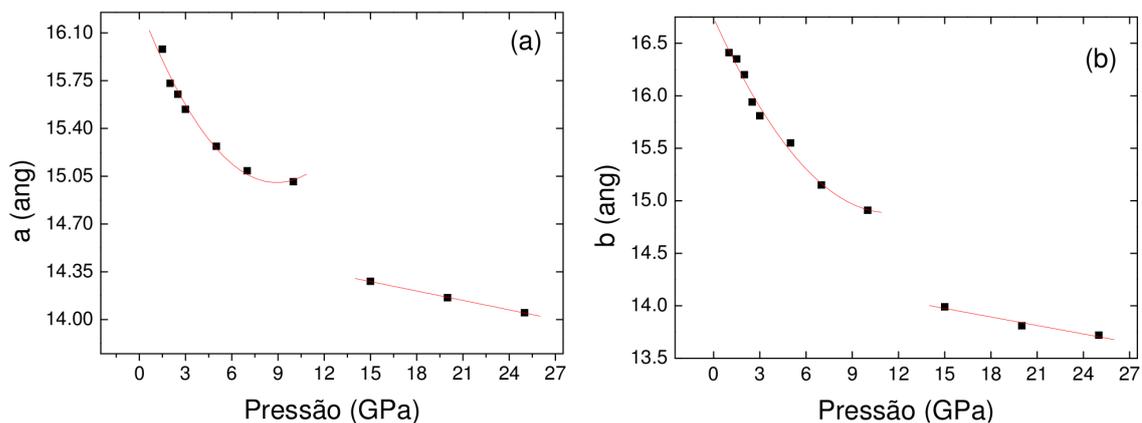


Figura 4.4: Gráfico, com ajuste quadrático, da distância entre os centros do *bundle* de CNT(6,0)@BNNT(14,0), representada pelos parâmetros \mathbf{a} e \mathbf{b} , em função da variação da pressão.

4.1, em função da pressão para o *bundle* de CNT(6,0)@BNNT(14,0). Observando a figura podemos verificar que a energia necessária para manter a estrutura coesa torna-se maior

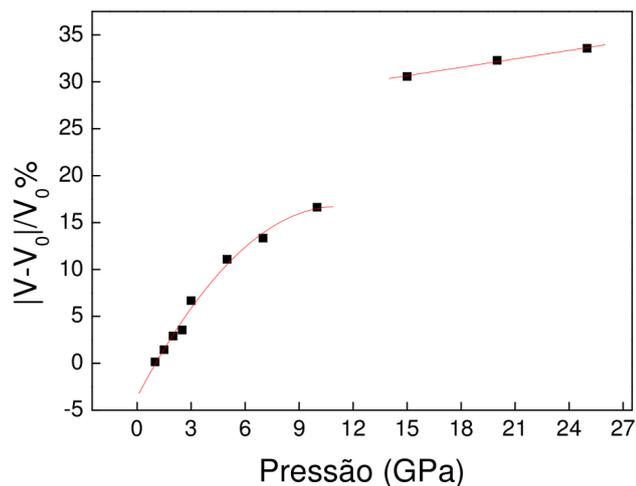


Figura 4.5: Gráfico, com ajuste quadrático, da diferença percentual no volume relativo em função da pressão, para o *bundle* de CNT(6,0)@BNNT(14,0).

conforme a pressão aplicada aumenta, sendo que próximo da transição da forma circular para a forma casca de nozes esta energia assume o valor de aproximadamente -6.51 eV. A análise da energia coesiva mostra que as estruturas não são tão estáveis quanto antes de ser pressionada, sendo necessário uma quantidade de energia maior para mantê-las coesa.

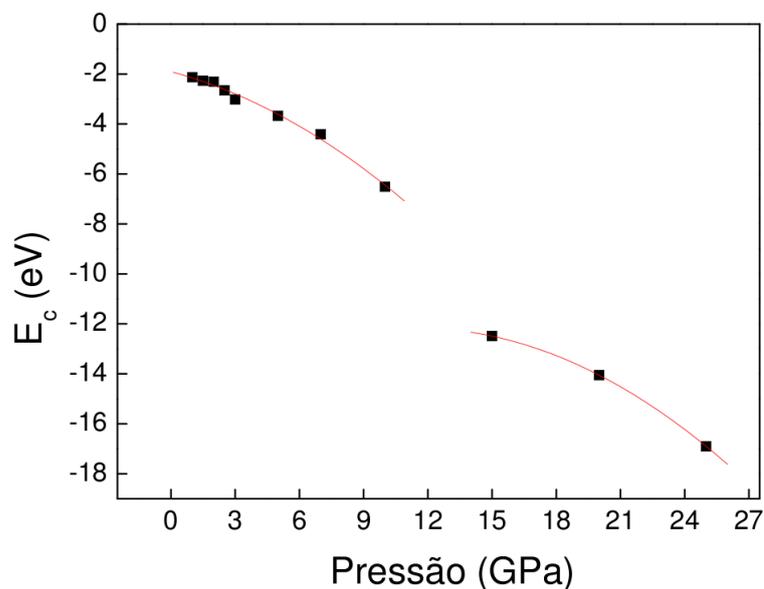


Figura 4.6: Gráfico, com ajuste quadrático, da energia coesiva em função da pressão para o *bundle* de CNT(6,0)@BNNT(14,0).

A estrutura de bandas de energia e a densidade de estados (DOS) do *bundle* de

CNT(6,0)@BNNT(14,0) submetidos a pressão de 0,0, 1,0, 7,0, 10,0, 20,0 e 25,0 GPa são mostradas na Figura 4.7 (a)-(b), (c)-(d), (e)-(f), (g)-(h), (i)-(j) e (l)-(m), respectivamente. O nanotubo de BN (14,0) isolado é semicondutor, enquanto o nanotubo de carbono (6,0) isolado apresenta caráter metálico, desta forma, temos um sistema metálico no interior de um sistema semicondutor. Observando a estrutura de bandas e a DOS do sistema formado pelo *bundle* de CNT(6,0)@BNNT(14,0) podemos verificar que o sistema apresenta caráter metálico a pressão de 0 GPa (Figura 4.7 (a)-(b)). Este caráter não é modificando conforme aumentamos o valor da pressão aplicada, mas ocorrem modificações na estrutura de bandas e na DOS. Mudanças significativas na estrutura de bandas ocorrem em 20,0 e 25,0 GPa (4.7 (i) e (l)), onde podemos observar que os níveis localizados nas direções Γ -M e L-A passam a ser delocalizados principalmente na banda de valência, isso pode ser melhor visualizado observando a DOS. Essa delocalização está associada com uma maior interação entre os tubos conforme a pressão aplicada aumenta e ocorre um rearranjo dos nanotubos. Outra mudança é a quebra da degenerescência dos níveis tanto da banda de condução como da banda de valência conforme os valores da pressão aplicada aumentam.

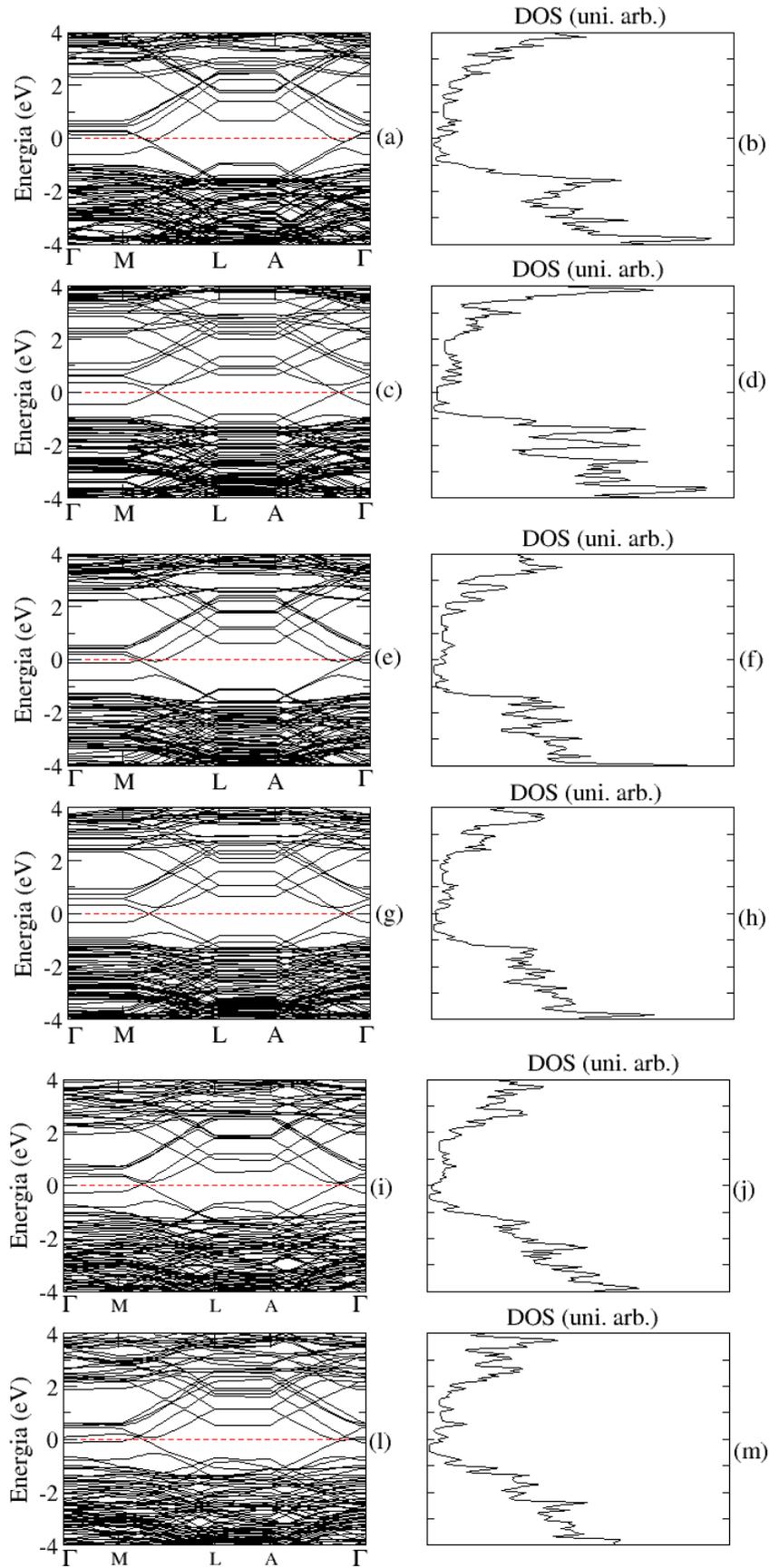


Figura 4.7: Estrutura de bandas e densidade de estados para o *bundle* de CNT(6,0)@BNNT(14,0) sob pressão de (a)-(b) 0,0, (c)-(d) 1,0, (e)-(f) 7,0, (g)-(h) 10,0, (i)-(j) 20,0 e (l)-(m) 25,0 GPa. O nível de Fermi está localizado em 0 eV.

4.2 *Bundle* de BNNT(6,0)@CNT(14,0)

Nesta seção apresentaremos os resultados do *bundle* de BNNT(6,0)@CNT(14,0) submetidos às pressões de 0,0, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 5,0, 7,0, 10,0, 15,0, 20,0 e 25,0 GPa. A Figura 4.8 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) mostra as estruturas otimizadas do *bundle* de BNNT(6,0)@CNT(14,0) submetidos as pressões de 0,0, 2,5, 3,0, 7,0, 15,0 e 25,0 GPa. Por inspeção direta, podemos verificar que diferentemente do que ocorre com o *bundle* de CNT(6,0)@BNNT(14,0), a mudança da forma circular do tubo para a forma achatada ocorre em torno de 3,0 GPa, o que nos leva a inferir que o *bundle* de BNNT(6,0)@CNT(14,0) é mais resistente a pressão do *bundle* de CNT(6,0)@BNNT(14,0). A 3,0 GPa (4.8 (c)) tanto o tubo externo quando o interno sofrem o efeito da pressão aplicada. A partir 7,0 GPa (4.8 (d)) podemos observar que ambos os nanotubos externos e internos apresentam um achatamento mais acentuado. Sendo que em 25,0 GPa observamos a alteração da forma achatada para a forma que denominamos de casca de nozes, como foi observado no sistema CNT(6,0)@BNNT(14,0). Também podemos observar que o achatamento do tubo interno é menos acentuado que o do tubo externo, embora a uma pressão de 25,0 GPa podemos observar que o tubo interno parece seguir a deformação do tubo externo. Assim, podemos dizer que a pressão não é transmitida integralmente através do tubo externo para o interno, quando a pressão aplicada é menor que 25,0 GPa.

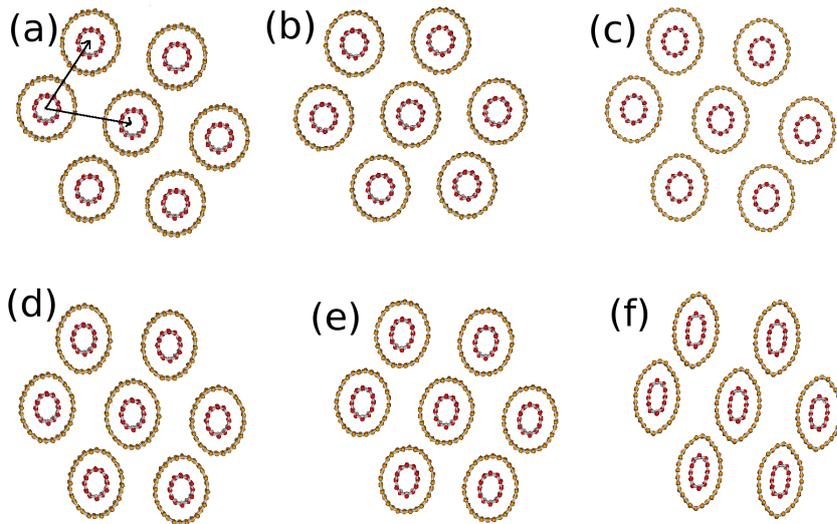


Figura 4.8: Estrutura otimizada do *bundle* de BNNT(6,0)@CNT(14,0) sob pressão de (a) 0, (b) 2,5, (c) 3,0, (d) 7,0, (e) 15,0 e (f) 25,0 GPa.

Afim de qualificar as mudanças que ocorrem na estrutura dos tubos, plotamos as variações das magnitudes dos vetores da célula unitária **a** e **b**, que definem as distâncias entre os centros de tubos em células vizinhas. O comportamento desses parâmetros **a** e **b**, para todos os valores de pressão considerados, são mostrados na Figura 4.9 (a) e (b), respectivamente. Podemos observar que aumentado os valores da pressão aplicada, a magnitude de ambos os vetores diminuem. Entretanto, essa diminuição não é monótona. Analisando a Figura 4.9 (a) e (b) podemos observar que a magnitude dos vetores é descontínua e a curva apresenta mudança em torno 3,0 GPa, tanto para o parâmetros **a** como para o **b**. Isso vem confirmar nossa suposição anterior de que em 3,0 GPa ocorre a mudança da forma circular para a forma achatada.

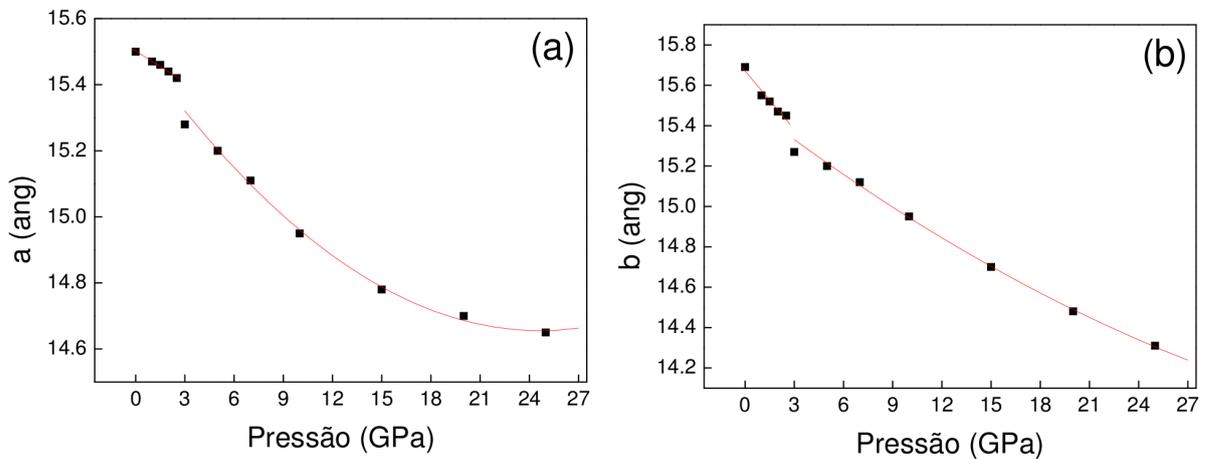


Figura 4.9: Gráfico da distância entre os centros do *bundle* de BNNT(6,0)@CNT(14,0), representada pelos parâmetros **a** e **b**, em função da variação da pressão.

O gráfico da diferença percentual do volume relativo (o módulo da diferença entre o volume dos sistemas sem pressão e os sistemas com variação de pressão) em relação a pressão é mostrado na Figura 4.10. Novamente percebemos em torno de 3,0 GPa ocorre uma modificação na forma da curva, que vem à corroborar com a nossa suposição de que em torno deste valor de pressão os nanotubos passam da forma circular para a forma achatada.

A variação de energia coesiva, calculada conforme a expressão 4.1, em função da pressão para o sistema *bundle* de BNNT(6,0)@CNT(14,0) para os valores de pressão aplicada é mostrada na Figura 4.11. Como observados nos outros gráficos apresentados em torno de 3,0 GPa observamos uma modificação no comportamento da curva, reforçando

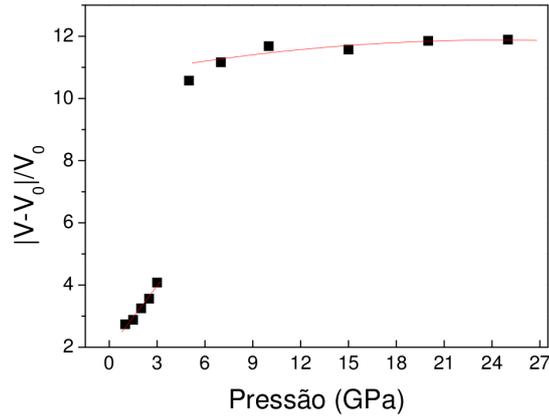


Figura 4.10: Gráfico da diferença percentual no volume relativo em função da pressão, para o *bundle* de BNNT(6,0)@CNT(14,0).

nossa interpretação de uma mudança estrutural dos tubos da forma circular para a forma ovalada. Sendo que a energia coesiva neste valor de pressão é de aproximadamente -8,89 eV.

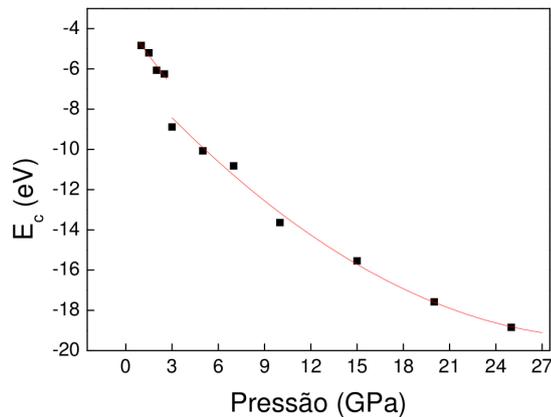


Figura 4.11: Gráfico do comportamento da energia coesiva em função da pressão, para o *bundle* de BNNT(6,0)@CNT(14,0).

A estrutura de bandas e a DOS são mostradas na Figura 4.12 (a)-(b), (c)-(d), (e)-(f), (g)-(h), (i)-(j) e (l)-(m) para as pressões de 0,0, 2,5, 3,0, 7,0, 15,0 e 25,0 GPa, respectivamente. Neste caso tanto o nanotubo externo como o interno são semicondutores e o *bundle* de BNNT(6,0)@CNT(14,0) como um todo o sistema é semicondutor. Analisando a estrutura de bandas 4.12 (a), (c) e (e) apresentam níveis localizados nas direções Γ -M e L-A, significando que os tubos nestas direções interagem fracamente. Quando a pressão aplicada é de 7,0, 15,0 e 25,0 GPa podemos observar que os níveis localizado na região

Γ -M, apresentam uma maior dispersão e os níveis degenerados são deslocados. Outra mudança que ocorre é quanto ao gap de energia, o qual diminui conforme os valores de pressão aplicada aumentam, essa mudança é mais evidente se observarmos a DOS do sistema. O gap é de 0,56 eV em 0 GPa e este gap diminui para 0,30 eV quando a pressão aplicada é de 7,0 GPa. O gap de energia torna a aumentar para 0,41 eV e 0,38 eV quando a pressão aplicada é de 15,0 e 25,0 GPa, respectivamente. Aqui podemos sugerir que a instabilidade da seção transversal dos nanotubos sob pressão hidrostática leva a deformação que causa a diminuição do gap em geral.

Comparando diretamente os dois sistemas aqui considerados podemos dizer que o CNT(6,0)@BNNT(14,0) é mais resistente à pressão que o BNNT(6,0)@CNT(14,0). Os CNT's de única camada com diâmetros aproximadamente de 11,70 Å suportam uma pressão maior que os BNNT's de única camada com diâmetros similares aos CNT's, pois os CNT's passam da forma circular para a forma achatada em torno de 1,5 GPa, enquanto os BNNT's em torno de 1,0 GPa.

Após analisar ambos os sistemas por nós considerados, podemos inferir que as mudanças que ocorrem nas curvas das magnitudes dos vetores **a** e **b** em função da pressão, bem como as mudanças observadas nas curvas do volume relativo e nas curvas da energia coesiva em função da pressão que essas mudanças provavelmente estão relacionadas com a alteração da forma circular para a forma casca de nozes no caso dos tubos do sistema BNNT(6,0)@CNT(14,0) e da forma circular para a forma achatado no caso dos tubos do sistema CNT(6,0)@BNNT(14,0), pois conforme a pressão é aplicada o volume de ambos os sistemas diminuem e é necessário uma energia maior para deixar o sistema coeso. Essas observações nos levam a sugerir que ocorre uma transição estrutural nestes sistema. Uma investigação mais rigorosa da fase hexagonal inicial destes sistema se faz necessário, provavelmente conforme os valores de pressão aplicada aumentam estes sistemas transitam para uma outra fase.

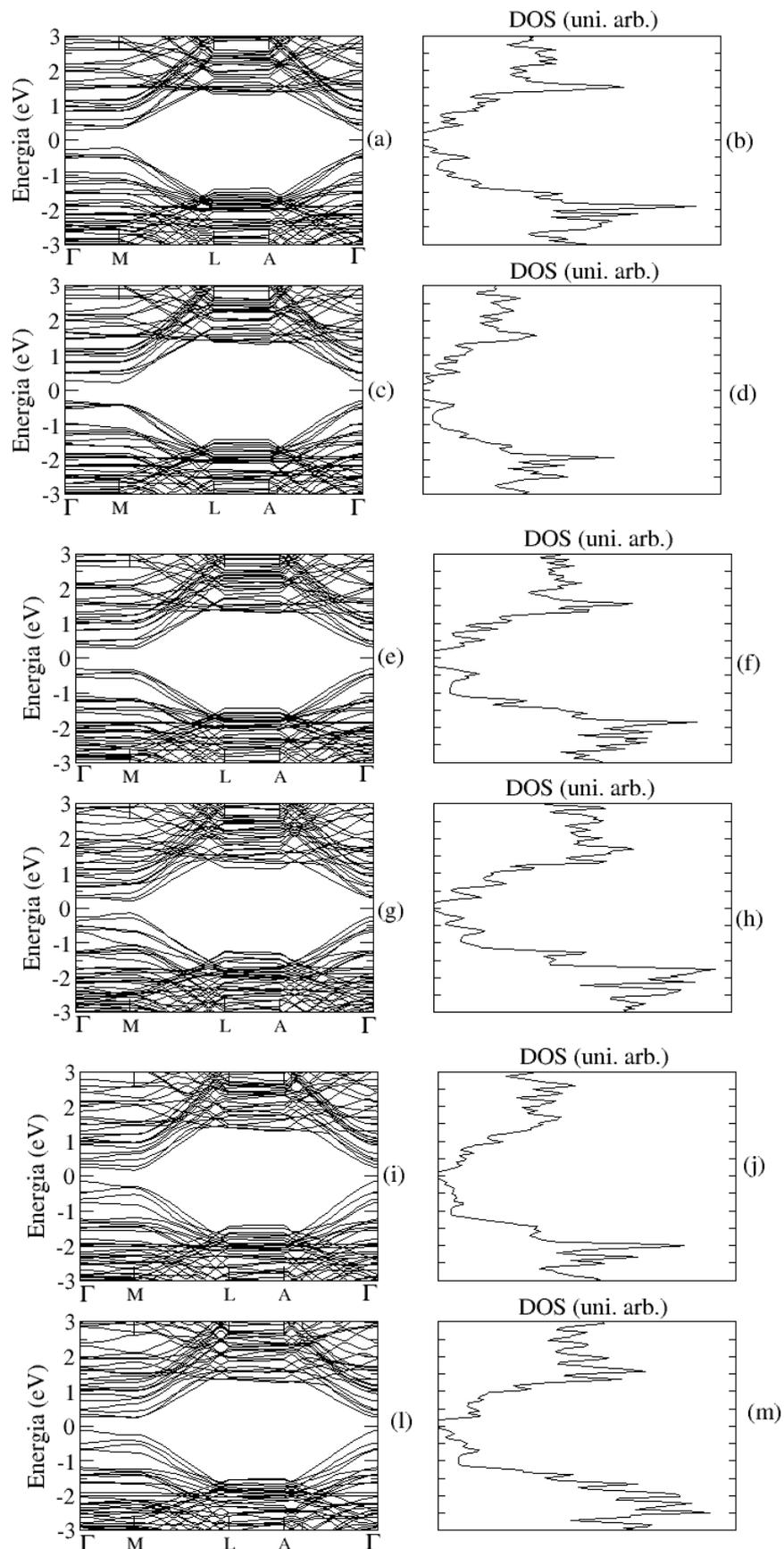


Figura 4.12: Estrutura de bandas e densidade de estados para o *bundle* de CNT(6,0)@BNNT(14,0) sob pressão de (a)-(b) 0, (c)-(d) 2,5, (e)-(f) 3,0, (g)-(h) 7,0, (i)-(j) 15,0 e (l)-(m) 25,0 GPa. O nível de Fermi está localizado em 0 eV.

5 Conclusões

No presente trabalho através da teoria do funcional da densidade investigamos as propriedades eletrônicas e estruturais de *bundles* de hetero-nanotubos sob pressão hidrostática. Os modelos investigados foram CNT (6,0) encapsulado em um BNNT (14,0) (CNT(6,0)@BNNT(14,0)) e BNNT (6,0) encapsulado em um CNT (14,0) (BNNT(6,0)@CNT(14,0)).

O *bundle* CNT(6,0)@BNNT(14,0) foi submetido à pressões de 0,0, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 5,0, 7,0, 10,0, 15,0, 20,0 e 25,0 GPa. Os resultados mostram que os nanotubos do BNNT(6,0)@CNT(14,0) externo e interno sofrem alteração na sua estrutura conforme a pressão é aplicada, mas de maneira diferente. O tubo externo passa da forma circular para uma forma achatada a 1,0 GPa e à medida que a pressão é aplicada estas alterações ficam mais acentuadas, sendo que em torno de 10,0 GPa, o tubo externo passa da forma achatada para uma forma casca de nozes. Enquanto o tubo interno passa a apresentar uma forma achatada em torno de 10,0 GPa.

Assim, podemos concluir que os tubos deste sistema apresentam comportamentos estruturais diferentes, pois o tubo interno é mais resistente à pressão aplicada do que o tubo externo. A alteração na estrutura a uma pressão de 10,0 GPa é verificada no gráfico dos parâmetros **a** e **b**, bem como nos gráficos do volume relativo e energia coesiva em função da pressão aplicada, onde se observa uma modificação na curva em torno de 10,0 GPa.

Do ponto de vista eletrônico o *bundle* CNT(6,0)@BNNT(14,0) apresenta maior estabilidade eletrônica, mantendo um caráter metálico mesmo quando a pressão aplicada aumenta. Entretanto, ocorrem modificações a pressões de 20,0 GPa e 25,0 GPa, nas direções Γ -M e L-A, onde observamos que os níveis abaixo destes valores de pressão apresentavam-se localizados, passam a apresentar uma delocalização dos níveis de energia.

O *bundle* de BNNT(6,0)@CNT(14,0) foi submetido às pressões de 0,0, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 5,0, 7,0, 10,0, 15,0, 20,0 e 25,0 GPa. Assim como na configuração anterior, observamos alterações estruturais à medida que a pressão é aplicada. Porém, este sistema mostrou-se visivelmente mais estável que o *bundle* CNT(6,0)@BNNT(14,0),

só apresentando alterações estruturais para pressões próximas de 3,0 GPa. Tanto o tubo externo como o interno passam a apresentar uma forma achatada em torno de 3,0 GPa. A forma estrutural casca de nozes aparece próximo a 25,0 GPa. Uma alteração nas curvas, em torno de 3,0 GPa, dos parâmetros **a** e **b**, do volume relativo e da energia coesiva em função da pressão aplicada, mostra que ocorre uma modificação na estrutura dos nanotubos que passa da forma circular para a forma achatada.

A análise da estrutura eletrônica do *bundle* de BNNT(6,0)@CNT(14,0) submetidos à pressão de 0,0, mostra que o sistema é semicondutor com um gap de energia direto de aproximadamente 0,56 eV no ponto Γ , e passa a apresentar um gap de 0,30 eV a uma pressão de 7,0 GPa no ponto M.

A estabilidade eletrônica e a grande resistência dos hetero-nanotubos por nós estudados fazem dos mesmos excelentes sistemas para aplicações como nanofios em sistemas nanoeletromecânicos.

Referências Bibliográficas

- [1] S. Iijima, T. Ichihashi. **Nature** 363, 603 (1993)
- [2] P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte, W. A. de Heer. **Science** 283, 1513 (1999)
- [3] H. Pan, Y. P. Feng, J. Lin. **Nanotechnology** 19, 095707 (2008).
- [4] Z. Zhang, W. Guo e G. Tai. **App. Phys. Lett.** 90, 133103 (2007).
- [5] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O' Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley. **Nature**, 318, 162 (1985).
- [6] Z. Weng-Sieh, K. Cherrey, N. G. Chopra, X. Blase, Y. Miyamoto, A. Rubio, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, R. Gronsky. **Phys. Rev. B** 51, 11229 (1995).
- [7] W. Eberhardt. **Surface Science** 500 242 (2002)
- [8] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, **Nature** 381, 678 (1996).
- [9] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, M. M. J. Treacy, **Phys. Rev. B** 58, 14013 (1998).
- [10] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc, **J. Chem. Phys.** 104, 2089 (1996).
- [11] U. D. Venkateswaran, A. M. Rao, E. Richter, M. Menon, A. Rinzler, R. E. Smalley, and P. C. Eklund, **Phys. Rev. B** 59, 10 928 (1999).
- [12] M. J. Peters, L. E. McNeil, J. P. Lu, and D. Kahn, **Phys. Rev. B** 61, 5939 (2000).
- [13] X. Ye, D. Y. Sun, X. G. Gong. **Phys. Rev. B** 72, 035454 (2005).
- [14] O. Gülseren, T. Yildirim, S. Ciraci, C. Kili, **Phys. Rev. B** 65, 155410 (2002).
- [15] S. S. Coutinho, V. Lemos, S. Guerini. **Phys. Rev. B** 80, 193408 (2009).
- [16] S. S. Coutinho, V. Lemos, P. Piquini, S. Guerini. **Phys. Stat. Sol.** 244, 110 (2007).
- [17] J. Sloan, J. Hammer, M. Zwiefka-Sibleya, M. L. H. Green. **Chem. Commun.**, 347 (1998)

- [18] B. W. Smith, M. Monthieux, D. E. Luzzi. **Nature** 396, 323 (1998)
- [19] W. Mickelson, S. Aloni, Wei-Qiang Han, John Cumings, A. Zettl. **Science** 300, 467 (2003).
- [20] J. Choi, K. Yong-Hyun, K. J. Chang, D. Tomanek. **Phys. Rev. B** 67, 125421 (2003)
- [21] X. Blase, J. C. Charlier, A. De Vita, R. Car. **Appl. Phys. Lett.** 70 197 (1997)
- [22] Y. D. Kuang, S. Q. Shi, P. K. L. Chan, C. Y. Chen. **Computational Materials Science** 50, 645 (2010)..
- [23] A. N.Enyashin , G. Seifert, A. L. Ivanovskii. **JETP Lett.** 80 608 2004
- [24] S. Iijima. **Nature**, 354, 56 (1991).
- [25] A. N. Enyashin e A.L. Ivanovskii. **Nanotechnology** 16, 1304 (2005).
- [26] T.W. Odom, J. Huang, P. Kim e C.M. Lieber. **Nature** 391, 62(1998).
- [27] P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty, D. L. Medlin, **Mat. Sci. and Eng. R21**, 47 (1997).
- [28] Y. Miyamoto, A. Rubio, M. L. Cohen, S. G. Louie. **Phys. Rev. B** 50, 4976 (1994).
- [29] R. Saito; G. Dresselhaus; M.S. Dresselhaus **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. London: Imperial College Press, (1998).
- [30] E.N.C. Paurá; **Estudo de Primeiros Princípios de Peapods de Carbono sob Pressão Hidrostática**. Dissertação de Mestrado - UFMA, São Luis - MA, (2010).
- [31] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, M. L. Cohen. **Europhys. Lett.** 28, 335 (1994).
- [32] G. G. Fuentes, T. Pichler, X. Liu, A. Graff, G. Behr, R. J. Kalenczuk, M. Knupfer, **J. Fink Phys. Rev. B** 67, 035429 (2003).
- [33] J.D.M. Viana, A. Fazzio, S. Canuto. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos**, Editora Livraria da Física, São Paulo, (2004).
- [34] P. Hohenberg, W. Kohn. **Phys. Rev. B** 136, 864 (1964).
- [35] W. Kohn, L.J. Sham. **Phys. Rev. B**, 140, 1133, (1965).

- [36] E. M. Diniz; **Estudo por primeiros princípios de nanofios e aglomerados metálicos encapsulados por nanotubos de carbono**. Tese de Doutorado - UFMG, Belo Horizonte -MG, (2010).
- [37] D. M. Ceperley, B. J. Alder, **Phys. Rev. Lett.** 45, 566 (1980).
- [38] A. Szabo, N. S. Ostlund. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**, MacMillan Publishing CO., New York, (1989).
- [39] G. P. Kerker. **J. Phys. C** 13, 189 (1978).
- [40] N. Troullier, J. L. Martins. **Phys. Rev. B** 43, 1993 (1991).
- [41] S. G. Louie, S. Froyen, M. L. Cohen. **Phys. Rev. Lett.** 43, 1425 (1982). X. Gonze, R. Stumpf, M. Scheffler. **Phys. Rev. B** 44, 8503 (1991).
- [42] L. Kleinman, D.M. Bylander. **Phys. Rev. Lett.** 48, 1425 (1982).
- [43] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal. **J. Physics: Condens. Matter.** 14, 2745 (2002).
- [44] H. Monkhorst, J. Pack, **Phys. Rev. B**, 13 5188 (1976)
- [45] P. Puech, H. Hubel, D.J. Dunstan, R.R. Bacsa, C. Laurent, W.S. Bacsa, **Phys. Rev. Lett.** 93, 095506 (2004).
- [46] K. Suenga, C. Colliex, N. Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard, F. Willame, **Science** 278, 653 (1997).
- [47] Y. Kim, K. J. Chang, S. G. Louie, **Phys. Rev. B** 63, 205408 (2001).
- [48] S. Okada, S. Saito, A. Oshiyama. **Phys. Rev. B** 64, 201303 (2001).