

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

Samir Silva Coutinho

**Estudo de Primeiros Princípios de *Bundles* de
Nanotubos de Nitreto de Boro sob Pressão
Hidrostática**

São Luís–MA, Brasil

2007

Samir Silva Coutinho

**Estudo de Primeiros Princípios de *Bundles* de
Nanotubos de Nitreto de Boro sob Pressão
Hidrostática**

Dissertação realizada sob a orientação da
Prof.^a Silvete Coradi Guerini, apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Física como
parte final dos requisitos para a obtenção do
grau de Mestre em Física.

São Luís-MA, Brasil

2007

Coutinho, Samir Silva.

Estudo de primeiros princípios de *bundles* de nitreto de boro sob pressão hidrostática / Samir Silva Coutinho. – 2007.

80f.

Impresso por computador (fotocópia)

Orientadora: Silvete Coradi Guerini

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2007.

1. Nanotubos de nitreto de boro. 2. Bundles. 3. Nanotubos de nitreto de boro – propriedades eletrônicas. 4. Nanotubos de nitreto de boro – propriedades estruturais I. Título.

CDU:546.27

Samir Silva Coutinho

Estudo de Primeiros Princípios de *Bundles* de
Nanotubos de Nitreto de Boro sob Pressão
Hidrostática

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

Aprovada em: 03/08/2007

BANCA EXAMINADORA

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

Doutora em Física

Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr^a. Solange Binotto Fagan

Doutora em Física

Centro Universitário Franciscano

Prof. Dr. David Lima Azevedo

Doutor em Física

Universidade Federal do Maranhão

À minha família.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela vida concedida e por me dar força e dedicação para prosseguir nos momentos mais difíceis.

À Professora Dr^a. Silvete Coradi Guerini, pela orientação, incentivo, amizade e dedicação demonstrada durante a realização deste trabalho.

A todos os professores do Departamento de Física, pela participação na minha formação acadêmica e em especial aos seguintes professores: Prof. Dr. David Lima Azevedo pela ajuda no âmbito computacional e pela amizade, Prof. Dr^a. Maria Consuelo Alves Lima por ser a primeira pessoa que tive contato na área de pesquisa e ao Prof. Dr. Humberto da Silva Filomeno.

Aos meus pais, Luis Pereira Coutinho e Enaldi Silva Coutinho, pelo carinho e apoio durante toda a minha vida; são as melhores coisas da minha vida é para eles que dedico a maior parte desse trabalho.

Ao meu irmão Jonatan Silva Coutinho pelas longas discussões durante todo curso e pela grande amizade.

À minha namorada, Luzyanne de Jesus Mendonça Pereira, pelo carinho e paciência durante o curso e finalização deste trabalho.

Aos meus amigos da Pós-Graduação (Welber, Edvan Morreira, Karl Marx, Eden Santos, Edson Firmino, Carlos Eduardo e Nívea Fernanda) e aos que estiveram comigo na graduação (Jorge, Heberval, Alexsandra, Geise e Arivaldo). Se esqueci de alguém me desculpem.

A todos da Coordenação de Pós-graduação.

Ao Laboratório de Simulação Computacional (LSIM), da UFMA, onde foi realizado grande parte desse trabalho.

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

E finalmente à CAPES, FAPEMA e CNPq pelo apoio financeiro durante minha formação.

Resumo

Neste trabalho foram estudadas as propriedades eletrônicas, vibracionais e estruturais de *bundles* de nanotubos de nitreto de boro (16,0), (12,0) e (8,0) submetidos à variação de pressão hidrostática. Para estudar tais propriedades, utilizamos o método *ab initio* com uso da teoria do funcional da densidade na aproximação do gradiente generalizado. Todas simulações foram realizadas com a utilização do código SIESTA. Com os resultados encontrados foi observado que a seção transversal circular de cada um dos *bundles* estudados sofre uma deformação (elíptica) quando a pressão aplicada atinge o valor de $P > 1,0$ GPa para o *bundles* (16,0), $P > 2,0$ GPa para o *bundles* (12,0) e $P > 6,5$ GPa para os *bundles* (8,0). Para cada intervalo de pressão aplicada calculamos o percentual do volume relativo, energia coesiva, modos vibracionais e a estrutura de bandas. A análise das propriedades eletrônicas, através da estrutura de bandas, indica que as características semicondutoras dos nanotubos de nitreto de boro são preservadas durante o aumento da pressão.

Palavras-chave: Pressão Hidrostática, Nanotubos de BN, Primeiros Princípios, Propriedades Estruturais, Propriedades Eletrônicas, *Bundles*.

Abstract

In this work were studied the electronic, vibrations and structural properties of boron nitride nanotube bundles (16,0), (12,0) and (8,0), when submitted to the hydrostatic pressure changes. To study such properties, we used the *ab initio* method employing density functional theory in the approach of the generalized gradient approximation. All the simulations were performed using of the SIESTA code. The obtained results showed that the circular cross section of each one of the studied bundles undergoes a deformation (elliptic) when applied pressure reaches the value of $P > 1,0$ GPa for the bundle (16,0), $P > 2,0$ GPa for the bundle (12,0) and for values greater then 6,5 GPa for the bundle (8,0). For each pressure interval it was calculated the percent relative volume, cohesive energy, modes of vibrations and the band structures. The analysis of the electronic properties, through the band structures, indicates that the characteristics semiconducting of boron nitride nanotubes is preserved during the pressure increasing.

Keywords: Hydrostatic Pressure, BN Nanotube, First Principle Calculation, Structural Properties, Electronic Properties, Bundles.

Sumário

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introdução | 2 |
| 2 | Estruturas de Nitreto de Boro | 5 |
| 2.1 | Nitreto de boro | 5 |
| 2.1.1 | Síntese e Caracterização do BN | 7 |
| 2.2 | Nanotubos de BN | 8 |
| 2.2.1 | Estrutura dos BNNT's | 8 |
| 2.2.2 | Propriedades Eletrônicas dos BNNT's | 12 |
| 2.2.3 | Propriedades Mecânicas e Vibracionais dos BNNT's | 14 |
| 2.2.4 | Síntese de Nanotubos de BN | 16 |
| 2.2.5 | Alterações nas Propriedades Eletrônicas, Estruturais e Aplicações dos BNNT's | 21 |
| 3 | Fundamentação Teórica | 23 |
| 3.1 | Teoria do Funcional de Densidade | 26 |
| 3.2 | Método do Pseudopotencial | 31 |
| 3.3 | Funcões de Base | 36 |
| 3.3.1 | Número de Orbitais por Átomos | 36 |
| 3.3.2 | Alcance e Forma de Confinamento dos NAO's | 37 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4 | Resultados | 39 |
| 4.1 | Introdução | 39 |
| 4.2 | <i>Bundles</i> de BNNT's (16,0) | 42 |
| 4.3 | <i>Bundles</i> de BNNT's (12,0) | 47 |
| 4.4 | <i>Bundles</i> de BNNT's (8,0) | 54 |
| 5 | Conclusão | 59 |
| | Anexo | 69 |

Lista de Figuras

| | | |
|------|--|----|
| 2.1 | Estruturas de BN com ligações sp^2 : (a) h-BN , (b) r-BN e com ligações sp^3 : (c) w-BN e (d) c-BN.[7] | 6 |
| 2.2 | Representação esquemática da folha hexagonal BN. Enrolando a folha na direção de \vec{C}_h , forma-se um cilindro que é BNSWNT. | 10 |
| 2.3 | As três estruturas possíveis para os BNNT's: (a) <i>armchair</i> (5,5), (b) <i>zig-zag</i> (9,0) (c) quiral (9,4) | 11 |
| 2.4 | Estrutura de Banda de um BNNT com quiralidade (4,4). A base da banda de condução (curva azul) é similar ao um estado de um gás de elétrons livres. | 13 |
| 2.5 | Espectro Raman não-ressonante calculados para tubos de BN dos tipos zig-zag (17,0), armchair (10,10) e quiral (15,4) [30]. | 15 |
| 2.6 | Medida do espectro IR para MWBNNT's (linha sólida) e para uma amostra de h-BN (linha pontilhada) como referência [28]. | 16 |
| 2.7 | Imagens obtidas por transmissão eletrônica de alta resolução de BNMWT's sintetizados por arco-voltaico [33]. | 17 |
| 2.8 | Ilustração do aparato de descarga por arco-voltaico utilizado para produção de BNNT's e CNT's [34]. | 17 |
| 2.9 | Imagens obtidas por transmissão eletrônica de alta resolução: (a) nanotubo de BN com única camada e (b) com dupla camada [37]. | 18 |
| 2.10 | Aparato utilizado para produção de nanotubos BNNT's e de carbono [5]. | 19 |

| | | |
|------|---|----|
| 2.11 | Imagens de BNNT's produzidos por ablação por laser obtidas por microscopia eletrônica de alta resolução [39]. | 19 |
| 2.12 | BNNT's produzidos pelo método de reações de substituição [40]. | 20 |
| 3.1 | Ciclo de autoconsistência [61]. | 29 |
| 3.2 | (a) Funções de onda reais $2s$ e $2p$ (linhas preta e verde, respectivamente) e as pseudofunções $2s$ e $2p$ (linhas vermelha e azul, respectivamente). (b) Funções de onda logarítmicas reais $2s$ e $2p$ (linhas preta e verde, respectivamente) e as pseudofunções logarítmicas $2s$ e $2p$ (linhas vermelha e azul, respectivamente). | 35 |
| 4.1 | Zona de Brillouin de uma rede hexagonal, com altos pontos de simetria [91]. | 41 |
| 4.2 | Gráfico da distância entre o centros do <i>bundle</i> de BNNT's (16,0), representada pelos parâmetros a e b , em função da variação da pressão hidrostática. | 42 |
| 4.3 | Estrutura relaxada dos <i>bundles</i> de BNNT's (16,0) sob pressão de (a) 0 GPa, (b) 0,9 GPa, (c) 1,2 GPa e (d) 3,5 GPa. A bola vermelha representa o átomo de B, como a vista é frontal o átomo de N na aparece não figura. . | 43 |
| 4.4 | Diferença percentual no volume relativo como função da pressão, para o <i>bundle</i> de BNNT's (16,0). | 44 |
| 4.5 | Comportamento da energia coesiva devido à variação de pressão, para o <i>bundle</i> de BNNT's (16,0). | 45 |
| 4.6 | Estrutura de bandas dos <i>bundles</i> de BNNT's (16,0) sob pressão de (a) 0 GPa, (b) 0,9 GPa, (c) 1,2 GPa e (d) 3,5 GPa. O nível de Fermi está localizado na origem dos eixos. | 46 |
| 4.7 | Gráfico da distância entre o centros do <i>bundle</i> de BNNT's (12,0), representada pelos parâmetros a e b , em função da variação da pressão hidrostática. | 47 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.8 | Estrutura relaxada dos <i>bundles</i> de BNNT's (12,0) sob pressão de (a) 0 GPa, (b) 1,5 GPa, (c) 3,0 GPa e (d) 5,0 GPa. | 48 |
| 4.9 | Diferença percentual no volume relativo como função da pressão, para os <i>bundles</i> de BNNT's (12,0). | 49 |
| 4.10 | Comportamento da energia coesiva devido a variação de pressão, para os <i>bundles</i> de BNNT's (12,0). | 50 |
| 4.11 | Estrutura de bandas dos <i>bundles</i> de BNNT's (12,0) sob pressão de (a) 0 GPa, (b) 1,5 GPa, (c) 3,0 GPa e (d) 5,0 GPa. O nível de Fermi está localizado na origem dos eixos. | 51 |
| 4.12 | Número de modos para o <i>bundle</i> de BNNT's (16,0) sob pressão de (a) 0 GPa, (b) 3,5 GPa. A largura da gaussiana utilizada na obtenção dos espectros foi de 25 cm^{-1} | 52 |
| 4.13 | Número de modos vibracionais para o <i>bundle</i> de BNNT's (12,0) sob pressão de (a) 0 GPa, (b) 5,0 GPa. A largura da gaussiana utilizada na obtenção dos espectros foi de 25 cm^{-1} | 53 |
| 4.14 | Gráfico da distância entre o centros do <i>bundle</i> de BNNT's (8,0), representada pelos parâmetros a e b , em função da variação da pressão hidrostática. | 54 |
| 4.15 | Estrutura relaxada dos <i>bundles</i> de BNNT's (8,0) sob pressão para (a) 0 GPa, (b) 6,0 GPa, (c) 7,0 GPa e (d) 9,0 GPa. | 55 |
| 4.16 | Diferença percentual no volume relativo como função da pressão, para o <i>bundle</i> de BNNT's (8,0). | 56 |
| 4.17 | Diferença percentual no volume relativo como função da pressão, para o <i>bundle</i> de BNNT's (8,0). | 57 |
| 4.18 | Estrutura de bandas dos <i>bundles</i> de BNNT's (8,0) sob pressão de (a) 0 GPa, (b) 6,0 GPa, (c) 7,0 GPa e (d) 9,0 GPa. O nível de Fermi está localizado na origem dos eixos. | 58 |

Capítulo 1

Introdução

Ao longo das últimas décadas, a humanidade em geral vem testemunhando um grande aumento no uso de dispositivos eletrônicos e óptico-eletrônicos, formados por materiais semicondutores que possam operar sob condições extremas de temperatura, alta pressão e em ambiente corrosivo. Assim, há uma crescente procura por materiais com grande valor de *gap* de energia [1, 2]. Quando combinados de maneira adequada, estes materiais são utilizados no desenvolvimento de dispositivos com melhores características (eficiência, redução no consumo de energia, maior resistência, etc.) e na exploração de novos materiais ou de novos fenômenos físicos.

Atualmente, os nanomateriais (escala de $10^{-9}m$) são os materiais mais estudados para estes fins, devido ao seu potencial interesse em diversas áreas científicas e tecnológicas. Por meio do aprimoramento das técnicas experimentais e o desenvolvimento de computadores cada dia mais potentes para simulações, têm-se obtido a possibilidade de trabalharmos a nível molecular, ou átomo a átomo de maneira mais adequada para criar estruturas complexas com completo controle sobre a produção, manipulação e entendimento da matéria numa escala sub-atômica.

Com a descoberta dos fulerenos [3] e dos nanotubos de carbono (CNT's) [4], houve um grande empenho para se estudar nanomateriais para aplicações em nanotecnologia.

Os CNT's são materiais com intrigantes propriedades eletrônicas, estruturais (mais resistentes, flexíveis e mais duros do que muitos dos materiais encontrados na natureza) e podem ser considerados sob certos aspectos como fios unidimensionais [5]. Os CNT's são gerados enrolando-se uma folha de grafite, a qual chamamos de grafeno. Dependendo de como são enrolado os CNT's podem apresentar caráter metálico ou semicondutor, ou seja, dependem de sua quiralidade e de seu diâmetro [5]. Diante dessas propriedades muitas aplicações para os CNT's foram propostas, entre elas pode-se destacar: elaboração de sensores, conversores de energia, dispositivos de armazenamento de dados e miniaturização de circuitos eletrônicos.

Devido às propriedades apresentadas pelo CNT's iniciou-se uma grande procura por outros materiais que pudessem apresentar estrutura na forma tubular. Dentre esses materiais podemos destacar o nitreto de boro (BN), o qual possui propriedades na forma de *bulk* semelhante a forma de *bulk* (cúbica e hexagonal) dos alotrópicos do carbono [6]. Os nanotubos formados com BN, comumente chamados de nanotubos de BN (BNNT's), podem ser produzidos com uso de técnicas similares (deposição de vapor químico, descarga de arco-voltaico, ablação a laser) as utilizadas para produção dos CNT's. Assim como os CNT's, eles apresentam propriedades bem peculiares, por exemplo: são considerados o segundo material mais duro depois dos CNT's, possuem uma alta estabilidade eletrônica em relação a sua configuração geométrica algo que não acontece com os CNT's, entre outras que serão descritas no capítulo 2.

Em virtude dessas promissoras propriedades dos nanotubos e das potenciais aplicações tecnológicas, realizamos uma investigação das propriedades eletrônicas, estruturais e vibracionais de *bundles* de nanotubos de BN (feixe de nanotubos) quando submetidos à variações de pressão hidrostática. Na literatura, encontra-se diversos estudos desenvolvidos por grupos experimentais e teóricos, referentes apenas aos CNT's sob pressão. Entretanto, para os nanotubos de BN tais estudos são bastantes escassos. Por

esta razão, decidimos estudar tais materiais através desse tipo de deformação ou agente externo.

Esta dissertação está dividida em quatro partes: No capítulo 2 apresentamos uma revisão das propriedades do nitreto de boro e suas aplicações, como os nanotubos de BN são formados, sintetizados e quais suas propriedades físicas e as possíveis aplicações destes novos materiais.

No capítulo 3 descreveremos a teoria empregada nesta dissertação para efetuar as simulações desenvolvidas neste trabalho.

No capítulo 4 apresentaremos os resultados obtidos através da abordagem de primeiros princípios para os *bundles* de BN sob pressão, onde verificamos a influência da variação de pressão sobre as propriedades eletrônicas, vibracionais e estruturais destes materiais.

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

Capítulo 2

Estruturas de Nitreto de Boro

2.1 Nitreto de boro

O BN é um composto químico binário constituído de iguais proporções de boro (B) e nitrogênio (N). O BN é isoeletrônico às formas alotrópicas do carbono e possui formas estruturais bastantes similares as mesmas [7].

Na literatura, as principais fases estruturais do BN são: hexagonal (h-BN), romboédrica (r-BN), wurtzita (w-BN) e cúbica (c-BN) [7], conforme mostra a Figura 2.1. As duas primeiras fases são formadas de ligação sp^2 e as outras com ligação sp^3 . A fase h-BN tem estrutura similar à da grafite e c-BN à do diamante. Além das fases mencionadas acima, o BN pode apresentar ainda duas outras fases como a fase amorfa (a-BN) e a fase turbostrática (t-BN) que é um tipo de fase h-BN com a forma distorcida [8].

Dentre essas fases do BN a mais interessante é o c-BN, pois apresenta propriedades bem interessantes, tais como: é o segundo material mais duro depois do diamante, é

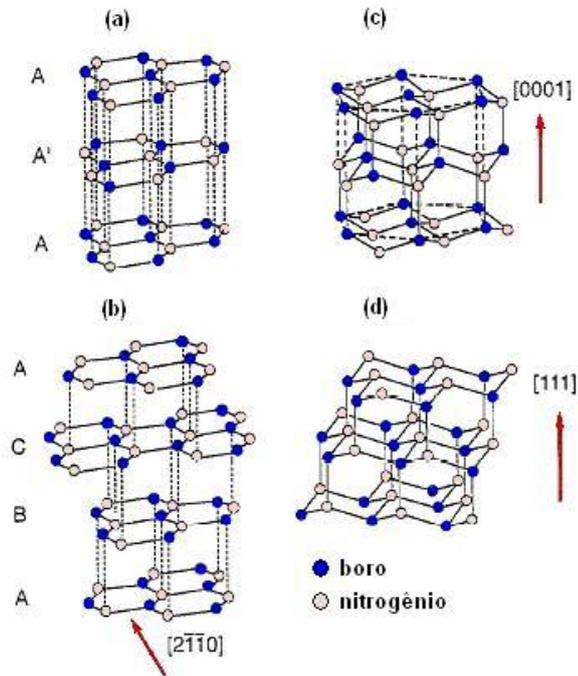


Figura 2.1: Estruturas de BN com ligações sp^2 : (a) h-BN , (b) r-BN e com ligações sp^3 : (c) w-BN e (d) c-BN.[7]

quimicamente inerte com ferro ou ligas ferrosas (mais resistente a oxidação do que o carbono), alta condutividade térmica, baixa constante dielétrica, alto ponto de fusão, não tóxico, baixa expansão térmica e um gap de 6,4 eV com comportamento de um material isolante, embora alguns trabalhos reportados na literatura o definem como semicondutor [7].

Devido a todas essas propriedades apresentadas pelo BN, várias pesquisas têm sido efetuadas no sentido de se obter amostras de BN que possam ser usadas comercialmente. Hoje em dia, os materiais de BN são utilizados em detectores ultravioleta (UV), diodos ópticos que operam na faixa UV, materiais isolantes, ferramentas de corte, substratos para dispositivos eletrônicos, indústria de cosméticos (filtro solar) e lubrificantes na indústria automotiva.

2.1.1 Síntese e Caracterização do BN

Amostras de BN podem ser obtidas com o uso do método de deposição de vapor químico (do inglês *Chemical vapor deposition- CVD*), técnica de evaporação por feixe eletrônico, deposição de pulso a laser assistido por íon (do inglês *Ion-assisted pulsed laser deposition- PLD*) [9-11].

As amostras obtidas pela CVD, que usa diamante como substrato [12], apresentam algumas características como pureza, boa adesão ao substrato e baixo estresse compressivo [9, 11]. Porém, existe a desvantagem com relação ao tempo e custo envolvidos no processo de obtenção das amostras, o que torna a sua utilização praticamente inviável. O uso da evaporação por feixe eletrônico, cuja fonte de íons é do tipo Kaufman [13, 14], tem se mostrado bastante complicada devido à fraca adesão da amostra ao substrato em geral e, pelo alto estresse compressivo durante o crescimento da amostra. Por outro lado, o custo e o tempo necessário para crescer as amostras são consideravelmente reduzidos.

As amostras produzidas pela PLD são crescidas pela combinação de um fluxo de deposição e pela ablação a laser de um alvo de h-BN gerado a partir de um fluxo de íons de uma fonte de Kaufman [15]. Esta técnica produz amostras (c-BN) com boa adesão ao substrato e um melhor controle da taxa de crescimento da amostra. As desvantagens desta técnica são a baixa produção industrial e a incorporação de partículas e impurezas na amostra [7].

A caracterização de amostras de BN não é uma tarefa muito fácil, devido ao fato das amostras de BN serem muito pequenas e com alta densidade de defeitos. Existem vários métodos para se caracterizar as amostras de BN, entre eles podemos destacar:

- espectroscopia no infra-vermelho de transformada de Fourier (FTIR) que determina a quantidade relativa de c-BN na amostra [16];

- difração de elétrons e de raios-X (XRD) que determinam a configuração espacial da amostra [7];
- microscopia eletrônica de transmissão (TEM) que fornece detalhes das microestruturas dos filmes de BN [7].
- espectroscopia de baixa energia eletrônica (EELS) que fornece informações a respeito do caráter das ligações das amostras [17];
- espectroscopia eletrônica de Auger (AES) e espectroscopia fotoeletrônica (XPS) que fornecem uma análise química dos filmes de BN [7].
- espectroscopia Raman utilizada na determinação da composição química e da estrutura das amostras de BN [18].

2.2 Nanotubos de BN

Da mesma forma como os CNT's, os nanotubos de BN (BNNT's) são materiais que apresentam interessantes propriedades físicas e químicas. Nesta seção, descreveremos as principais propriedades desses fascinantes materiais, assim como suas aplicações.

2.2.1 Estrutura dos BNNT's

Similarmente aos CNT's, os BNNT's podem ser descritos como folhas do tipo grafeno constituídas de BN na fase hexagonal, enroladas no formato de cilindros. Dependendo do número de folhas que são enroladas podemos ter nanotubos de BN formados apenas por uma única folha ou camada (do inglês *Boron Nitride Single-Wall Nanotubes* - BNSWNT's) ou com várias camadas (do inglês *Boron Nitride Multi-Wall Nanotube* -

BNMWNT's). A folha do tipo grafeno de BN é uma rede hexagonal bidimensional cujos vetores da base \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são relacionados com o parâmetro de rede \mathbf{a} e a distância entre os átomos de B e N por: $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}a_{B-N}$, onde $a_{B-N} = 1,45 \text{ \AA}$ [19] é o comprimento da ligação boro-nitrogênio. Seguindo a notação do trabalho de Saito e colaboradores [5], a determinação da estrutura atômica dos BNNT's depende do vetor quiral \vec{C}_h (Figura 2.2), definido por

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

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

Em termos das coordenadas x e y e do parâmetro de rede, os valores de a_1 e a_2 são:

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

A partir de \vec{C}_h determina-se o diâmetro e o ângulo quiral θ dos BNNT's. O diâmetro do tubo é dado por:

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a_{B-N}\sqrt{3(n^2 + n \cdot m + m^2)}}{\pi}. \quad (2.3)$$

O ângulo quiral, que é definido como o ângulo formado entre os vetores \vec{C}_h e \vec{a}_1 , é descrito por:

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h||\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + n \cdot m + m^2}} \quad (2.4)$$

onde o valor de θ só pode assumir valores no intervalo entre 0° e 30° , devido à simetria hexagonal da folha de BN.

Além do vetor quiral, que define a direção em torno da qual a folha será enrolada, faz-se necessário o uso de um vetor de translação \vec{T} , cuja direção é paralela ao eixo do tubo e normal a \vec{C}_h , para definirmos a célula unitária do tubo. Tal vetor é definido por:

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2) \quad (2.5)$$

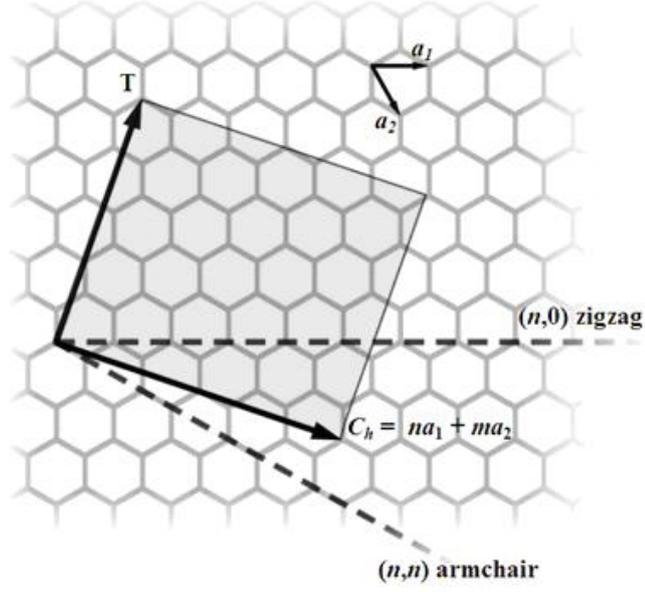


Figura 2.2: Representação esquemática da folha hexagonal BN. Enrolando a folha na direção de \vec{C}_h , forma-se um cilindro que é BNSWNT.

onde t_1 e t_2 são números inteiros relacionados com os índices n e m por:

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R} \quad e \quad t_2 = -\frac{2n + m}{d_R}. \quad (2.6)$$

Na equação (2.6) 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 maneira seguinte:

$$d_R = \begin{cases} d & \text{se } n - m \text{ não for múltiplo de } 3d \\ 3d & \text{se } n - m \text{ for múltiplo de } 3d \end{cases} \quad (2.7)$$

O módulo de \vec{T} corresponde fisicamente ao comprimento da célula do tubo, pode-se ainda escrevê-lo em termos do vetor quiral. Assim, temos que:

$$|\vec{T}| = \frac{\sqrt{3}|\vec{C}_h|}{d_R}. \quad (2.8)$$

A área da célula unitária do tubo é então definida pelo módulo do produto vetorial $\vec{C}_h \times \vec{T}$, por outro lado, a área de cada hexágono da folha de BN pode ser encontrada pelo produto vetorial dos vetores da base \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . Assim, o número de hexágonos por célula unitária (N) é dado pela expressão:

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2}{d_R}(n^2 + n \cdot m + m^2) = \frac{2L^2}{a^2 d_R}. \quad (2.9)$$

Três tipos de estruturas para os BNNT's podem ser obtidas quando enrolamos a folha hexagonal de BN. A primeira delas surge quando o valor do ângulo quiral é $\theta = 30^\circ$, o que implica em $\vec{C}_h \equiv (n, n)$, e é denominada *armchair* (Figura 2.3(a)). A segunda quando $\theta = 0^\circ$ e $\vec{C}_h \equiv (n, 0)$, denominada *zig-zag* (Figura 2.3(b)) e por último aquela onde $0^\circ < \theta < 30^\circ$ e $\vec{C}_h \equiv (n, m)$, chamada de quirais (Figura 2.3(c)). Os nanotubos do tipos *armchair* e *zig-zag* também são conhecidos pelo nome de aquirais, pois possuem um plano de simetria especular ao contrário dos quirais [5].

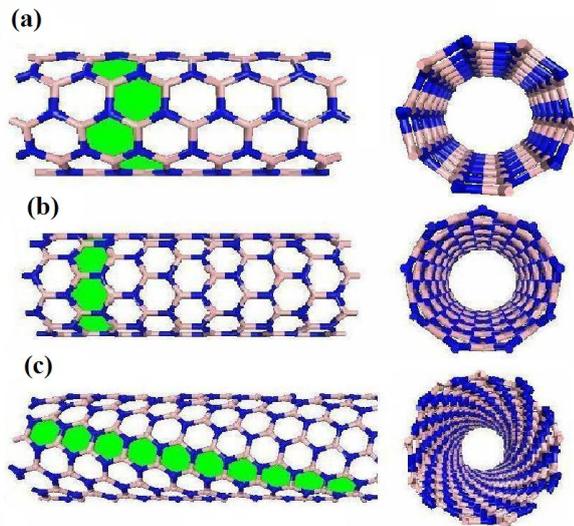


Figura 2.3: As três estruturas possíveis para os BNNT's: (a) *armchair* (5,5), (b) *zig-zag* (9,0) (c) quiral (9,4)

2.2.2 Propriedades Eletrônicas dos BNNT's

As propriedades eletrônicas dos nanotubos, em especial a dos CNT's, dependem do diâmetro do tubo e da quiralidade, ou seja, dos valores de m e n do vetor quiral. Portanto, os CNT's podem ter característica semicondutora ou metálica dependendo dos parâmetros acima mencionados [5]. Por outro lado, cálculos baseados em métodos quânticos como *Tight-Binding* -TB (aproximação teórica que leva em consideração as interações apenas entre átomos de primeiros vizinhos e apenas um orbital por sítio, no estudo das propriedades físicas de um sistema quântico) [1] e LDA (do inglês *Local Density Approximation*), a ser descrita no capítulo 3, mostraram que as propriedades eletrônicas dos BNNT's independem da quiralidade e do diâmetro, contrariando os resultados já estabelecidos para os CNT's.

O primeiro trabalho realizado para o cálculo da estrutura eletrônica de nanotubos de BN foi o de Rubio e colaboradores [19]. Eles mostraram com o uso da aproximação TB que os BNNT's são provavelmente mais estáveis do que os CNT's e que suas propriedades eletrônicas independem da configuração geométrica do tubo. Entretanto, por causa da limitação no cálculo da energia total com o TB, nenhuma evidência para estabilidade do BNNT's foi encontrada. Os cálculos para estrutura eletrônica foram restritos apenas para tubos com certo comprimento devido a efeitos de hidridização ter uma forte influência na estrutura eletrônica.

Logo em seguida a este trabalho inicial, Blase e colaboradores [20] mostraram através de cálculos *ab initio* com uso de aproximações LDA que os BNNT's realmente possuem caráter estável e um comportamento semelhante a de um material semicondutor com gap de aproximadamente 5,5 eV [20]. Blase e colaboradores mostraram ainda que os BNNT's com quiralidade $(n, 0)$ possuem um *gap* direto (quando o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução coincidem no mesmo ponto da zona de

Brillouin) no ponto Γ e os (n, n) um *gap* indireto (ocorre quando o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução encontram-se em pontos diferentes da zona de Brillouin) na direção Γ -X. A explicação física para esse enorme *gap* encontrado, é justificada pela alta ionicidade da folha de h-BN e de seu enorme *gap* de energia ($\approx 5,8$ eV) [21].

Para os tubos $(n, 0)$ com $n > 12$ (que corresponde a um diâmetro maior do que $9,5 \text{ \AA}$), os efeitos de hibridização não provocam qualquer influência na determinação do *gap* de energia dos BNNT's. Já os tubos com quiralidade (n, n) , o nível do fundo da banda de condução próxima ao ponto Γ possui uma relação de dispersão similar a um sistema de um gás de elétrons livres (Figura 2.4).

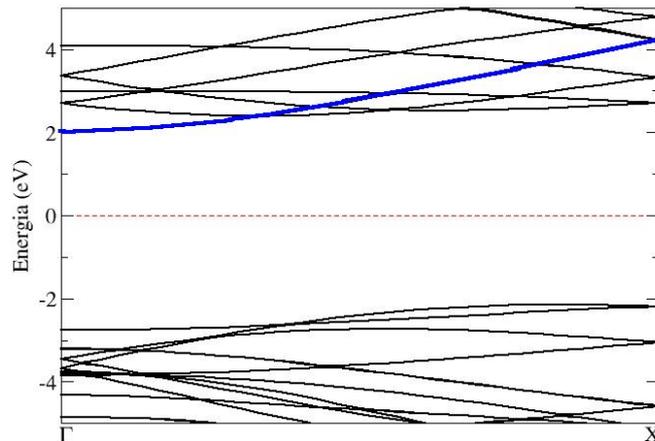


Figura 2.4: Estrutura de Banda de um BNNT com quiralidade $(4,4)$. A base da banda de condução (curva azul) é similar ao um estado de um gás de elétrons livres.

Estudos experimentais têm sido desenvolvidos para tentar entender a estrutura eletrônica dos BNNT's. Por causa da sua escala de tamanho, a microscopia de tunelamento (do inglês *Scanning Tunneling Microscopy*- STM) é o instrumento mais apropriado

para essa investigação, pois relaciona diretamente as propriedades eletrônicas e também a estrutura geométrica dos tubos. Imagens obtidas com STM confirmam que os BNNT's têm um enorme gap entre $4,5 \text{ eV}$ e $4,8 \text{ eV}$ para tubos com diâmetro acima de 5 nm [22]. Outra técnica experimental também utilizada é a espectroscopia eletrônica de baixa energia (do inglês *Electron Energy-Loss Spectroscopy* - EELS). O emprego da EELS mostra que a constante dielétrica para os BNNT's revela uma intensa transição entre π e π^* em $5,4 \text{ eV}$ [23], que está em ótimo acordo com cálculos teóricos já obtidos para os BNNT's [20], ou seja, comprovando que os BNNT's possuem um largo gap.

2.2.3 Propriedades Mecânicas e Vibracionais dos BNNT's

O primeiro estudo reportado na literatura sobre as propriedades mecânicas dos BNNT's foi a estimativa teórica do módulo de elasticidade, para os BNSWNT's ($Y \approx 850 \text{ GPa}$), cujo valor é cerca de 10 % menor que o valor encontrado para os CNT's [24].

Em 1998 Chopra e Zettl [25] mediram experimentalmente as propriedades elásticas dos BNMWNT's através da amplitude de vibração térmica. Eles obtiveram um valor de $1,22 \pm 0,24 \text{ TPa}$ para o módulo de elasticidade, sendo da mesma ordem de grandeza ao encontrado para os CNT's e ligeiramente menor.

Entretanto, com apenas o comportamento elástico não é possível caracterizar a resistência de um material. Dumitrica e colaboradores [26] estudaram os deslocamentos estruturais dos BNNT's quando submetidos a uma grande tensão (flexão, compressão e torção). Para a realização desse estudo eles utilizaram métodos de dinâmica molecular clássica (MD) e *ab initio* (DFT). Os resultados mostraram dentro de um limiar termodinâmico que os BNNT's são mais resistentes do que os CNT's para temperaturas elevadas e altamente flexíveis, podendo ser dobrados em grandes ângulos sem a ocorrência de fraturas.

O estudo das propriedades vibracionais dos nanotubos de BN mostra que o espalhamento Raman não é ressonante devido ao largo *gap* de energia destes nanotubos [27]. Os espectros resultantes são, portanto, fracos em intensidades (Figura 2.5). Por outro lado, os BNNT's apresentam uma eficiência muito melhor na faixa do infravermelho (IR), por causa da polaridade do material, o que resulta em picos mais intensos no espectro IR (Figura 2.6) [28] do que no caso dos CNT's, onde o espectro IR tem uma estrutura bastante pequena e dificilmente pode ser distinguido do espectro IR do grafite [29].

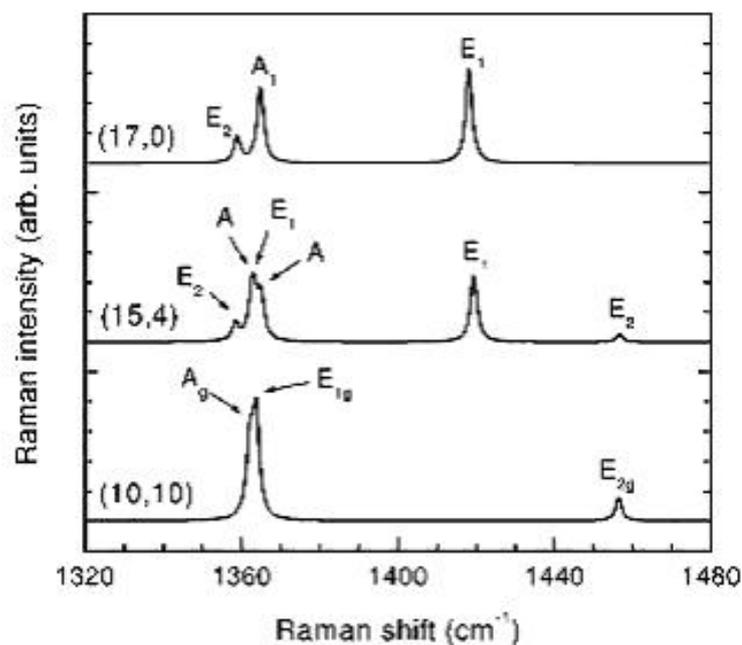


Figura 2.5: Espectro Raman não-ressonante calculados para tubos de BN dos tipos zig-zag (17,0), armchair (10,10) e quiral (15,4) [30].

Além dessas propriedades acima mencionadas os BNNT's apresentam outras propriedades físicas e químicas bem interessantes, tais como: alta condutividade térmica [31] e uma resistência química muito melhor do que os CNT's [32].

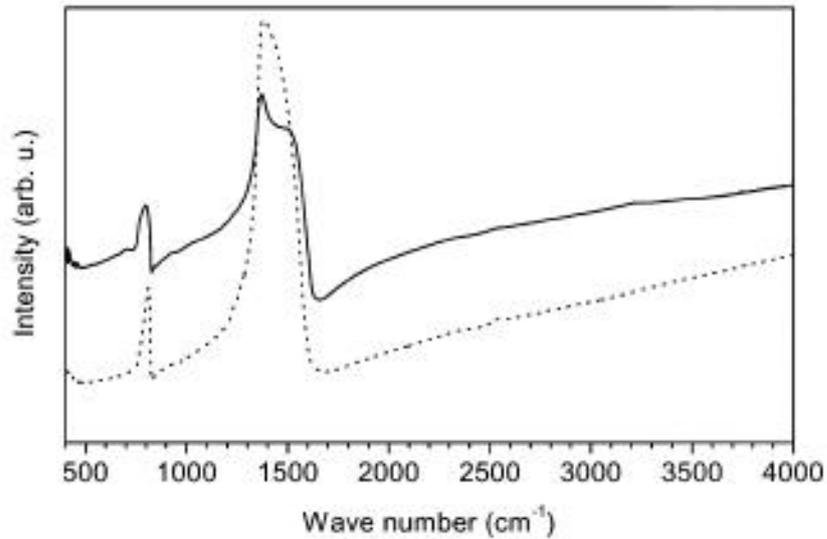


Figura 2.6: Medida do espectro IR para MWBNNT's (linha sólida) e para uma amostra de h-BN (linha pontilhada) como referência [28].

2.2.4 Síntese de Nanotubos de BN

Seguindo as previsões teóricas, vários grupos de pesquisa na área de nanotecnologia começaram a sintetizar BNNT's e nanoestruturas similares. Em 1995, Chopra e colaboradores [33] apresentaram o primeiro resultado de produção de nanotubos de BN com múltiplas camadas (Figura 2.7) usando a técnica de descarga por arco-voltaico (Figura 2.8), que envolvia um eletrodo de tungstênio (ânodo) preenchido com pó de BN na fase hexagonal e um eletrodo de cobre (cátodo). Estes tubos sempre contém uma partícula metálica em suas extremidades e uma separação de intercamadas de $\approx 3,3 \text{ \AA}$, a qual é consistente com a distância interplanar do *bulk* de h-BN [35].

Subseqüentemente, um grupo francês liderados por Loiseau informou a produção de BNNT's com o uso da descarga por arco-voltaico com eletrodos de HfB_2 em atmosfera inerte [36]. Esta técnica conduziu a formação de nanotubos de parede única e dupla (Figura 2.9).

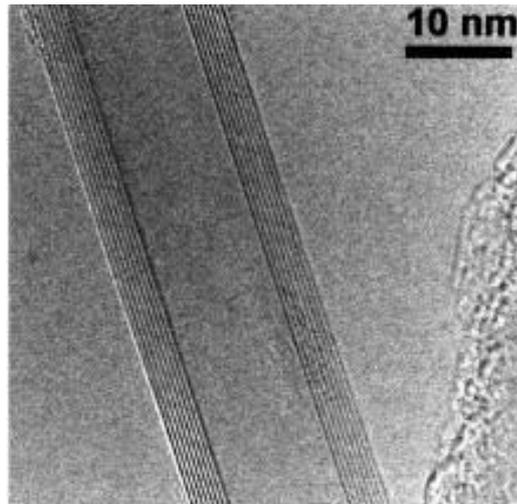


Figura 2.7: Imagens obtidas por transmissão eletrônica de alta resolução de BNMWNT's sintetizados por arco-voltaico [33].

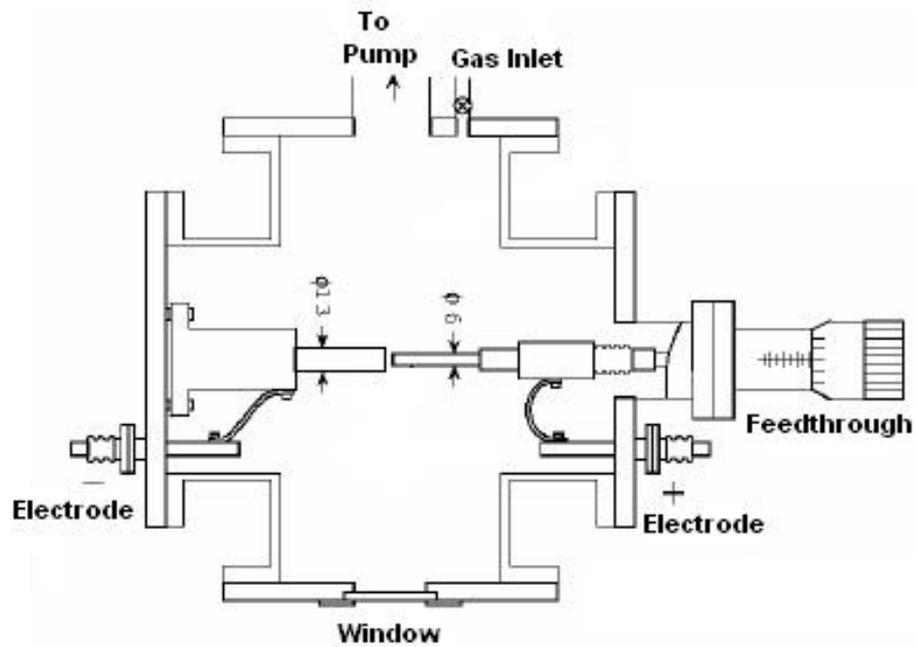


Figura 2.8: Ilustração do aparato de descarga por arco-voltaico utilizado para produção de BNNT's e CNT's [34].

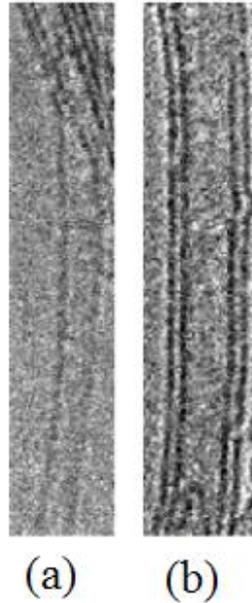


Figura 2.9: Imagens obtidas por transmissão eletrônica de alta resolução: (a) nanotubo de BN com única camada e (b) com dupla camada [37].

A produção BNNT's em grandes quantidades foi anunciada por Cuming e Zettl [38]. Eles conseguiram produzir BNNT's com dupla camada com uso da técnica de arco-voltaico, porém com eletrodos de boro contendo 1% de Ni ou Co numa atmosfera de N_2 .

O segundo método utilizado para obtenção de BNNT's é a ablação por laser (do inglês *laser ablation*) (Figura 2.10). Nesta técnica, amostras de cristal de h-BN são aquecidas por laser durante 1 *min* num recipiente contendo N_2 à uma pressão de 5-15 *GPa* [39]. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (do inglês *High-resolution electron microscopy* - HRTEM) de amostras (Figura 2.11) produzidas com este método revela que os BNNT's possuem poucas camadas. A principal desvantagem da ablação por laser encontra-se na baixa produção dos nanotubos e uma considerável quantidade de impurezas existentes entre os tubos formados.

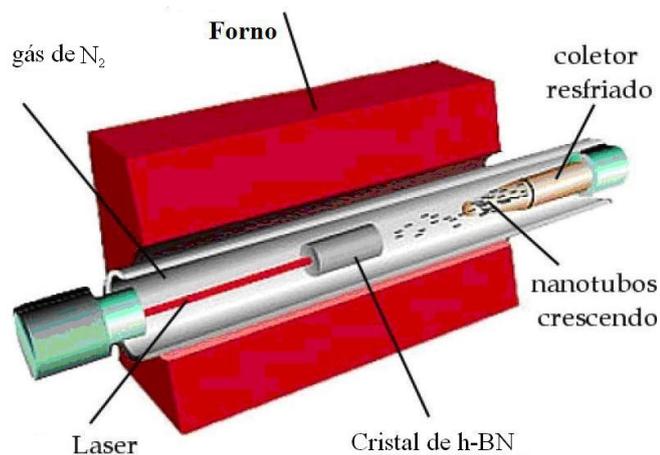


Figura 2.10: Aparato utilizado para produção de nanotubos BNNT's e de carbono [5].

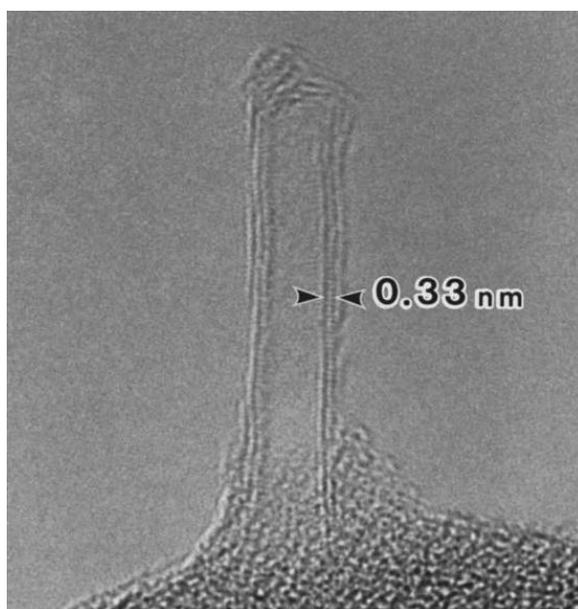


Figura 2.11: Imagens de BNNT's produzidos por ablação por laser obtidas por microscopia eletrônica de alta resolução [39].

Um novo método para sintetizar BNNT's foi proposto por Han e colaboradores em 1998 [40], denominado de reações de substituição. Este método usa os CNT's como molde para produzir nanotubos de BN, sendo capaz de substituir os átomos de C por B e N. No seu trabalho, Han e colaboradores [40], usaram pó de B_2O_3 em um recipiente coberto

com CNT's e mantido dentro de um forno à temperatura de $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob uma atmosfera de N_2 por 30 min . Depois deste processo de reação, BNNT's de diâmetros similares aos dos CNT's começam a serem formados (Figura 2.12). É importante salientar que a substituição de C é extremamente difícil, pois remover todos os átomos de C para gerar os BNNT's requer condições experimentais ideais para evitar eventuais impurezas entre os BNNTs [41].

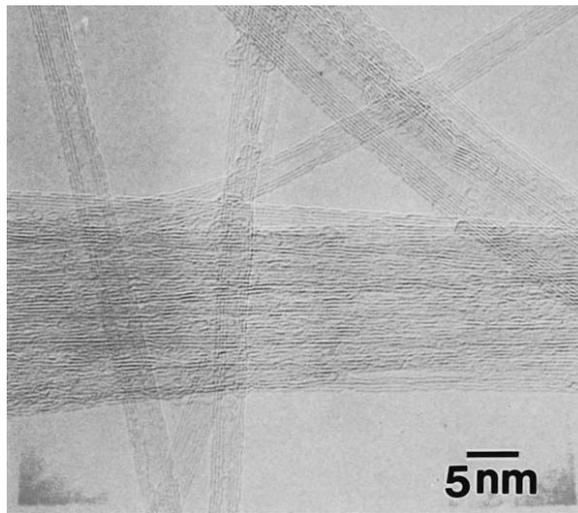


Figura 2.12: BNNT's produzidos pelo método de reações de substituição [40].

Cinco anos depois da primeira síntese dos BNNT's, tornou-se possível a produção de BNNT's usando o processo de deposição de vapor químico (CVD) [42, 43], que é especificamente designado para evaporação de óxido de boro e magnésio e que usa como catalisadores pós de NiB ou Ni_2B . A vantagem de usar o processo CVD é que ele torna-se barato se comparado com os outros processos já citados, possibilitando a produção de BNNT's em larga escala com diâmetros diferentes e comprimento aproximadamente iguais.

2.2.5 Alterações nas Propriedades Eletrônicas, Estruturais e Aplicações dos BNNT's

Nas seções anteriores descrevemos as propriedades físicas dos BNNT's sem nos preocuparmos com as influências de agentes externos. Nesta seção, apresentaremos alguns resultados teóricos e experimentais que mostram que as propriedades físicas, em especial a eletrônica, dos BNNT's são alteradas, dependendo do ambiente em que os BNNT's são inseridos. As propriedades eletrônicas e estruturais dos BNNTs podem ser modificadas de diversas formas, tais como: processo de dopagem, aplicação de campos elétricos e por deformações estruturais.

O processo de dopagem consiste na substituição dos átomos de B e N dos BNNT's por átomos de outra espécie química. Os primeiros trabalhos com BNNT's dopados reportados na literatura, são o de BNNT's dopados com carbono [44, 45]. Nestes trabalhos, cálculos realizados por métodos *ab initio* demonstraram que as propriedades eletrônicas dos tubos sofrem alterações significativas (redução no gap de energia) quando átomos de B ou N são substituídos por C. Os resultados por eles encontrados foram que os BNNT's transformam -se em materiais semicondutores do tipo-p ou tipo-n.

Não só o carbono mas também outros átomos vêm sendo utilizados como dopantes em BNNT's. Nanotubos de BN dopados com silício (Si) [46] mostram que a ocupação do átomo de Si em sítios de B e N têm uma energia de formação baixa e o surgimento de polarização de spin, resultando em alterações na estrutura de bandas dos BNNT's.

Recentemente, resultados teóricos mostraram que os BNNT's dopados com oxigênio têm propriedades eletrônicas diferentes dependendo do sítio ocupado pelo átomo de oxigênio. O oxigênio substituindo um átomo de B no nanotubo apresenta uma estrutura localmente deformada e a estrutura eletrônica é levemente modificada. No caso do oxigênio ocupando o lugar do nitrogênio a estrutura permanece inalterada, porém, a estrutura eletrônica pos-

sui um caráter metálico [47].

Em 2004 dois trabalhos teóricos, um para nanotubos *zig-zag* e outro para *armchair* [48, 49], mostraram que os BNNT's quando submetidos à um forte campo elétrico, a densidade de estados é modificada. Ambos os cálculos foram feitos por métodos *ab initio*, onde mostraram também que o gap de energia diminui linearmente com o aumento da intensidade do campo.

Alterações nas propriedades eletrônicas por aplicação de força em regime elástico têm sido estudadas em vários tipos de estruturas dos BNNT's. Kim e colaboradores [50] apresentaram indícios de alterações no *gap* de energia quando os BNNT's são submetidos à deformações radiais próximo de 10 *GPa*. Para tubos do tipo *zig-zag* o gap diminui de 5 para 2 *eV*, enquanto os *armchair* a diminuição no gap é bem menor (≈ 0.5 *eV*).

Devido à todas essas propriedades físicas apresentadas pelos BNNT's como alta estabilidade química, resistência a oxidação, maior flexibilidade e característica semicondutora com largo *gap* com relação aos CNT's, fazem dos BNNT's um material com propriedades únicas podendo serem utilizados em revestimentos de cabos coaxiais [51, 52], desenvolvimentos de dispositivos óptico-eletrônicos [49], equipamento de armazenamento de dados, sensores de pressão e temperatura [53, 54] e fabricação de nano-osciladores que operam numa frequência de GHz [55].

Capítulo 3

Fundamentação Teórica

Para obter as propriedades eletrônicas e estruturais de moléculas e sólidos é necessário conhecer a função de onda do sistema $\Phi(\vec{r}, \vec{R})$. Tal função de onda é obtida através da solução da equação Schrödinger independente do tempo [56], 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 e \vec{R} representa 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:

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

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 o hamiltoniano da seguinte maneira:

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

com, $T_n(\vec{R})$ o operador de energia cinética nuclear, $V_{nn}(\vec{R})$ o operador de energia potencial

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

A equação (3.1) admite solução exata apenas para átomos hidrogenóides (sistemas simples). A solução para sistemas mais complexos, moléculas e sólidos, faz-se necessário o uso de aproximações teóricas juntamente com métodos computacionais vinculados à mecânica quântica. A primeira aproximação é a aproximação de Borh-Openheimer, na qual os movimentos nucleares e eletrônicos são separados. Fisicamente, essa separação considera a desigualdade entre as massas dos elétrons e dos núcleos (a razão entre as massas do elétron e do núcleo é suficientemente pequena) e que, portanto, pode-se imaginar que os núcleos se movem bem mais lentamente que os elétrons. Assim considera-se, com boa aproximação, que os elétrons movem-se em um campo de núcleos fixos [56, 57, 58].

Portanto, o hamiltoniano do sistema é separado em duas partes, uma contendo contribuições nucleares e a outra apenas termos de origem eletrônica. Primeiramente resolve-se a parte eletrônica, ou seja, sem os termos $T_n(\vec{R})$ e $V_{nn}(\vec{R})$ na equação (3.3). Assim, o hamiltoniano na equação (3.3) é representado apenas pela parte eletrônica sendo escrito 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 da exclusão de Pauli, isto é:

$$\int |\Psi(r_1^{\vec{r}}, r_2^{\vec{r}}, \dots, r_N^{\vec{r}})|^2 dr_1^{\vec{r}} dr_2^{\vec{r}} \dots dr_N^{\vec{r}} = 1 \quad (3.6)$$

e

$$P_{ij}\Psi(r_1^{\vec{r}}, r_i^{\vec{r}}, \dots, r_N^{\vec{r}}) = -\Psi(r_1^{\vec{r}}, \dots, r_j^{\vec{r}}, \dots, r_N^{\vec{r}}) \quad (3.7)$$

onde, P_{ij} é operador que representa a permutação dos elétrons i e j . Depois da parte eletrônica resolvida a parte nuclear é incluída, assumindo que cada coordenada nuclear sofre pequenos deslocamentos e assim resolve-se o hamiltoniano como um todo.

Para um sistema de muitos elétrons, a solução exata da equação (3.5), onde a interação coulombiana entre os elétrons e entre elétrons e núcleos está presente, é impraticável. Para resolver a equação (3.5) faz-se necessário o uso de métodos numéricos, entre eles podemos destacar o método Hartree-Fock (HF) [56] que transforma o problema de N corpos em N problemas de um corpo, onde substitui a influência da interação coulombiana sobre um dado elétron do sistema por campo médio. No HF a função de onda total do sistema, que depende das coordenadas dos N elétrons, é encontrada pela solução de um único determinante de Slater [56]. A desvantagem do método HF está no fato dela não considerar a correlação eletrônica. Outros métodos numéricos também utilizados para estes fins e que levam em conta a correlação eletrônica são: CI (do inglês *Configuration Interaction*) [59] e MBPT (do inglês *Many Body Perturbation Theory*) [59]. Entretanto, existe uma forma alternativa de resolver a equação (3.5) para o estado fundamental do sistema, a qual baseia-se na redefinição da variável básica do problema como sendo a densidade eletrônica, ao invés da função de onda. Nesta dissertação, optamos pelo uso da teoria do funcional da densidade (DFT), onde a grandeza fundamental do sistema não é mais a função de onda, mas sim a densidade eletrônica total $\rho(\vec{r})$. Assim, a equação de Schrödinger de vários elétrons com a função de onda com muitas variáveis pode ser escrita como uma equação da densidade eletrônica com somente três variáveis.

3.1 Teoria do Funcional de Densidade

Em 1964 Hohenberg e Kohn[60] desenvolveram um método teórico, a Teoria do Funcional da Densidade (do inglês *Density Functional Theory*- DFT), que emergiu como uma alternativa aos métodos tradicionais *ab initio* e semi-empíricos [61], ao descrever as propriedades físicas e químicas de sistemas moleculares no estado fundamental.

Os alicerces da DFT são os teoremas Hohenberg-Kohn que dizem:

Teorema 1: O potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional univocamente da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.

Teorema 2: A energia do estado fundamental obedece a um princípio variacional e é mínima para a densidade eletrônica exata do sistema no estado fundamental.

Assim, para um dado potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ gerado pela interação entre esses elétrons e os núcleos, o funcional da energia pode ser escrito por [60]:

$$E[\rho(\vec{r})] = \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \quad (3.8)$$

onde $F[\rho(\vec{r})]$ é um funcional da densidade que representa a contribuição da energia cinética, energia de interação eletrônica do sistema e que independe do potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$. Sabendo que as interações de Coloumb são de longo alcance, é conveniente separar do funcional $F[\rho(\vec{r})]$ a parte coulombina clássica (termo de Hartree), isto é:

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

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

Tudo o que descrevemos até aqui foi uma teoria geral sem falar nada sobre a forma dos funcionais. Porém em 1965, Kohn e Sham [62] propuseram uma aproximação para $G[\rho(\vec{r})]$, substituindo o problema original de vários corpos 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 [59]. O *ansatz* de Kohn-Sham supõe que a densidade do estado fundamental de um sistema interagente é igual a de algum sistema não interagente, por hipótese.

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

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

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 a energia de troca (devido ao princípio de exclusão de Pauli) e a energia de correlação (devido ao movimento correlacionado dos elétrons, ou seja, que cada elétron não se move totalmente independente dos outros elétrons) de um sistema interagente com densidade $\rho(\vec{r})$, ou seja, efeitos não clássicos denominado de energia de troca-correlação (do inglês *exchange-correlation energy*). Se a densidade de carga $\rho(\vec{r})$ variar suavemente este termo pode ser aproximado pela expressão:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (3.11)$$

onde ϵ_{xc} é a densidade de energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétron de densidade $\rho(\vec{r})$ [62, 63]. Assim, substituindo as equações (3.10) e (3.11) nas equação (3.9) e depois na equação (3.8), o funcional de energia é reescrito como:

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int d^3\vec{r}d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + T_s[\rho(\vec{r})] \\ &+ \int \epsilon_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

De acordo com o Teorema 2, a energia eletrônica do estado fundamental é obtida minimizando o funcional (3.12) em relação a $\rho(\vec{r})$, com a restrição que o número total de partículas do sistema seja fixo, temos:

$$\int \rho(\vec{r})d^3\vec{r} = N. \quad (3.13)$$

Da condição de extremo, incluindo a restrição imposta pela equação (3.13). Assim:

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

obtemos

$$\int d^3\vec{r} \delta\rho(\vec{r}) \left[\frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \mu_{xc}[\rho(\vec{r})] - \alpha \right] = 0 \quad (3.15)$$

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

$$\mu_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho(\vec{r})}. \quad (3.16)$$

Por outro lado, é muito difícil resolver a equação (3.15) diretamente em função da densidade $\rho(\vec{r})$, devido ao termo de energia cinética $T_s[\rho(\vec{r})]$ não ser exatamente conhecido como funcional da densidade. Para resolver essa dificuldade, é usual escrever $T_s[\rho(\vec{r})]$ em termos de orbitais de uma partícula $\psi_i(\vec{r})$ de um sistema não interagente com densidade $\rho(\vec{r})$, como

$$T_s[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int d^3\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) \quad (3.17)$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (3.18)$$

O uso das equações (3.17) e (3.18) conduziram Kohn e Sham a propor uma equação de onda do tipo Schrödinger onde as $\psi_i(\vec{r})$ são autofunções desta equação. Esta equação ficou conhecida com equação de Kohn-Sham (KS) ou *ansatz* de Kohn-Sham complementar, dada pela expressão:

$$H^{\hat{K}S} \psi_i(\vec{r}) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[\rho(\vec{r})] \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.19)$$

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

$$v^{KS}[\rho(\vec{r})] = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \mu_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (3.20)$$

A utilização desse método dá origem ao conjunto de equações cuja soluções são obtidas por um processo autoconsistente (Figura 3.1), que por sua vez levam a determinação de vários observáveis físicos (energia de coesão, parâmetro de rede, forças, módulo de elasticidade, etc.).

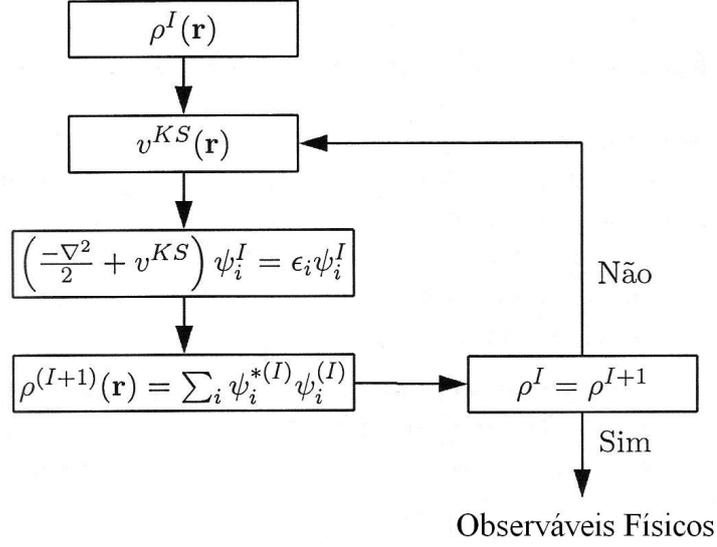


Figura 3.1: Ciclo de autoconsistência [61].

Usando as equações (3.17), (3.18) e (3.19) pode-se obter a energia total do sistema em função da soma dos autovalores do hamiltoniano de KS. Multiplicando-se a equação (3.19) pela esquerda por $\psi_i^*(\vec{r})$, integrando em todo espaço e somando sobre todos os orbitais ocupados temos:

$$\sum_i^N \epsilon_i = T_s[\rho(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + \int \int d^3\vec{r}d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int \mu_{xc}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (3.21)$$

quando comparado com o funcional energia da equação (3.12) temos a expressão:

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int d^3\vec{r}d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int \rho(\vec{r}) \left[\epsilon_{xc}(\vec{r}) - \mu_{xc}[\rho(\vec{r})] \right] d^3\vec{r} \quad (3.22)$$

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

Embora se tenha uma equação que descreve um sistema a partir de sua densidade eletrônica, segundo a equação (3.22), os termos que envolvem a energia de troca-correlação $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ não possuem uma expressão analítica, sendo necessário se obter uma solução aproximada para este termo.

Assim, uma das alternativas mais simples para se conhecer o termo de troca-correlação é conhecida como LDA (do inglês *Local Density Approximation*), que é uma representação simplificada para o potencial de *exchange* com caráter local [64], onde se assume que, localmente, há uma pequena variação da densidade, ou seja, cada região do sistema comporta-se como um gás uniforme de elétrons podendo ser escrito como:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \cong E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (3.23)$$

onde, $\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ é a energia de troca-correlação por cada partícula de um gás homogêneo. De modo que esse pode ser dividido de acordo com suas contribuições para a energia de troca e para energia de correlação. Quando utilizamos a LDA estamos usando a expressão desenvolvida por Ceperley e Alder [65].

Apesar da LDA fornecer ótimos resultados para determinadas propriedades dos sólidos (cálculo do parâmetro de rede e estrutura de bandas) ela, pode apresentar problemas quando a densidade não for uniforme levando em alguns casos a resultados com pouca precisão de algumas propriedades físicas como energia de ligação entre os átomos, *gap* de energia e parâmetros de rede. Para se obter uma melhor precisão dos resultados encontrados pela LDA são introduzidas informações sobre a variação dessa densidade. Este tipo de informação é descrita por uma outra aproximação denominada GGA (do inglês *Generalized Gradient Approximation*)[66].

Nessa aproximação a energia depende tanto da densidade $\rho(\vec{r})$ quanto do gradi-

ente $\nabla\rho(\vec{r})$. Portanto, a $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ pode ser escrita como:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \cong E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]d\vec{r}. \quad (3.24)$$

Existem várias 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*) [64] e algumas propostas para GGA's, por exemplo: PW91 (Perdew-Wang) [67], PBE (Perdew-Burke-Erzenhof) [66] e B3LYP(Becke3-Parameter-Lee-Yang-Parr) [68, 69].

Deste modo, a DFT se apresenta como uma quantidade observável da densidade eletrônica possibilitando obter propriedades importantes que estavam à luz do empirismo.

3.2 Método do Pseudopotencial

Os pseudopotenciais são utilizados com o intuito de tornar mais simples os cálculos das propriedades eletrônicas de sistemas complexos. Nestes sistemas os elétrons interiores fortemente ligados ao núcleo (elétrons do caroço) não tem influência significativa nas ligações químicas. Desta forma, os estados ocupados do caroço assim como os potenciais responsáveis por mantê-los ligados podem ser assumidos como fixos e um pseudopotencial pode ser construído para cada espécie atômica, o qual leva em conta os efeitos dos núcleos e elétrons de caroço. Fisicamente ao fazermos isto, os elétrons do átomo é separado em duas regiões:

- uma região mais interna vinculada por um raio arbitrário, chamado raio de corte r_c , onde reside os elétrons do caroço.
- região mais afastada com relação a este raio de corte, onde estão os elétrons de valência (responsáveis pelas ligações químicas do sistema em estudo).

Há, na literatura, vários métodos para construir os pseudopotenciais. Podemos dividi-los em dois grandes grupos; pseudopotenciais empíricos e pseudopotenciais *ab initio*. O primeiro trabalha sempre com um conjunto de dados experimentais. O segundo é construído de maneira que se obtenha a solução da equação de Schrödinger, onde tais soluções (funções de onda dos elétrons de valência) sejam ortogonais às funções dos elétrons do caroço, ou seja, devem satisfazer à condição de ortogonalidade.

Atualmente, o segundo grupo é mais utilizado, particularmente nos trabalhos de Bachelet e colaboradores [70] e Troullier e Martins [71]. Nesta dissertação consideraremos apenas o segundo grupo, denominados de pseudopotenciais de norma conservada, pois estes fazem parte dos enfoques mais utilizados nos cálculos que envolvem o uso da Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Dentro da DFT faz-se o cálculo assumindo a aproximação da esfera blindada e resolve-se pelo critério de autoconsistência a parte radial da equação de Kohn-Sham, dada por:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[\rho(\vec{r})] \right] r R_l(\vec{r}) = \varepsilon_l r R_l(\vec{r}) \quad (3.25)$$

onde, $R_l(\vec{r})$ representa as pseudofunções radiais, ε_l é o autovalor da energia de valência com o número quântico orbital l e $V[\rho(\vec{r})]$ é o potencial autoconsistente para uma partícula, cuja forma é dada por:

$$V[\rho(\vec{r})] = -\frac{Z}{r} + V_H[\rho(\vec{r})] + \mu_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3.26)$$

sendo $V_H[\rho(\vec{r})]$ o potencial de Hartree e $\mu_{xc}[\rho(\vec{r})]$ o termo usado para representar o termo de troca-correlação.

As soluções da equação (3.25) têm que satisfazer as seguintes propriedades:

- os autovalores de energia obtidos para os estados de valência atômicos devem ser, por construção, idênticos aos autovalores ε_l obtidos com o pseudopotencial;

- os autofunções relativas à “solução exata” e à solução obtida com o pseudopotencial devem ser iguais para $r > r_c$;
- as pseudofunções geradas a partir desse processo devem ser contínuas juntamente com suas derivadas.
- a carga no interior de r_c , para as duas funções de onda, deve ser igual

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PS}(\vec{r})|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{exata}(\vec{r})|^2 r^2 dr. \quad (3.27)$$

Encontrada a pseudofunção de onda, que obedecem as propriedades acima, o pseudopotencial é determinado invertendo a equação (3.25):

$$V_{PS}(\vec{r}) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PS}} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PS}(\vec{r})]. \quad (3.28)$$

Observando a equação (3.28) verifica-se que o pseudopotencial só será contínuo se as pseudofunções e suas derivadas também forem contínuas. Outra informação que podemos obter com o uso do pseudopotencial é o pseudopotencial iônico, sua obtenção se dá subtraindo os potenciais de Hartree e o de troca-correlação do pseudopotencial blindado, ou seja:

$$V_{i,l}^{PS}(\vec{r}) = V_{PS}(\vec{r}) - V_{H,l}(\vec{r}) - V_{xc,l}^{PS}(\vec{r}). \quad (3.29)$$

Assim, cada componente do momento angular da pseudofunção de onda sentirá um potencial diferente. Uma outra maneira de escrever o pseudopotencial iônico é na forma de um operador:

$$V_{i,l}(\vec{r}) = V_{i,local,l}(\vec{r}) + \sum_l V_{i,nonlocal,l}(\vec{r}) \hat{P}_l \quad (3.30)$$

onde $V_{i,local,l}^{PS}(\vec{r})$ é o potencial local, \hat{P}_l operador de projeção, o qual projeta as funções eletrônicas sobre as autofunções de diferentes estados de momento angular e $V_{i,nonlocal,l}(\vec{r})$ o pseudopotencial não local, dado por

$$V_{i,nonlocal,l}(\vec{r}) = V_{i,l}^{PS}(\vec{r}) - V_{i,local,l}^{PS}(\vec{r}). \quad (3.31)$$

A vantagem desse procedimento é que o pseudopotencial local pode ser escolhido arbitrariamente, simplesmente fazendo com que o somatório na equação (3.30) seja truncado em algum valor de l .

Para se obter uma rápida convergência em cálculos de energia total de um sistema, ou seja, uma rápida convergência das propriedades deste sistema, utiliza-se um pseudopotencial contínuo. A construção do pseudopotencial contínuo se baseia no trabalho de Kerker [72]. Como ponto de partida faz-se com que a pseudofunção de onda dentro do raio de corte r_c seja uma função analítica, a qual comporta-se com r^l para r pequeno e não tenha nodos.

Assim, a pseudofunção de onda de Kerker [72] é definida como:

$$R_i^{PS}(\vec{r}) = \begin{cases} R_i^{exata}(\vec{r}) & \text{se } r \geq r_c \\ r^l \exp[p(\vec{r})] & \text{se } r \leq r_c \end{cases} \quad (3.32)$$

onde $p(\vec{r})$ é um polinômio de quarta ordem dado por:

$$p(\vec{r}) = \sum_{i=1}^4 c_i r^i. \quad (3.33)$$

A determinação dos coeficientes do polinômio dado pela equação (3.33) é obtida pelas condições impostas à equação (3.33). O passo seguinte é encontrar o pseudopotencial $V_{PS}(\vec{r})$, procedimento já explicado na equação (3.28). Uma outra forma de conseguir uma melhor convergência é aumentando a ordem do polinômio da equação (3.33), pois a inclusão de novos coeficientes permitem que os pseudopotenciais tornem-se mais suaves, sem a necessidade em alterar o raio de corte.

Na tentativa de geração de um potencial mais suave Troullier e Martins [71] aumentaram a ordem do polinômio $p(\vec{r})$ de quatro para seis em r^2 . Assim, eles conseguiram uma rápida convergência no cálculo da energia do sistema e, conseqüentemente, das propriedades deste em relação ao resultados obtidos com o uso da forma proposta inicialmente por Kerker. Nesta dissertação, utilizamos o pseudopotencial de Troullier-Martins para garantir uma melhor convergência nos nossos cálculos.

Uma vez que os pseudopotenciais tenham sido gerados, deve-se ajustar os raios de corte r_c para cada orbital de valência do átomo em estudo e verificar se as propriedades físicas do sistema encontradas concordam com resultados experimentais.

Neste trabalho construímos pseudopotenciais para os elétrons de valência dos átomos de N ($2s^2 2p^3$) e B ($2s^2 2p^1$) que satisfazem as condições impostas à equação (3.25). A figura 3.2 (a) mostra a função de onda real (AE) e pseudofunção de onda (PS) e na Figura 3.2 (b) temos a função de onda logarítmica real (AELOG) e a pseudofunção de onda logarítmica (PSLOG) para os orbitais $2s$ e $2p$ do nitrogênio.

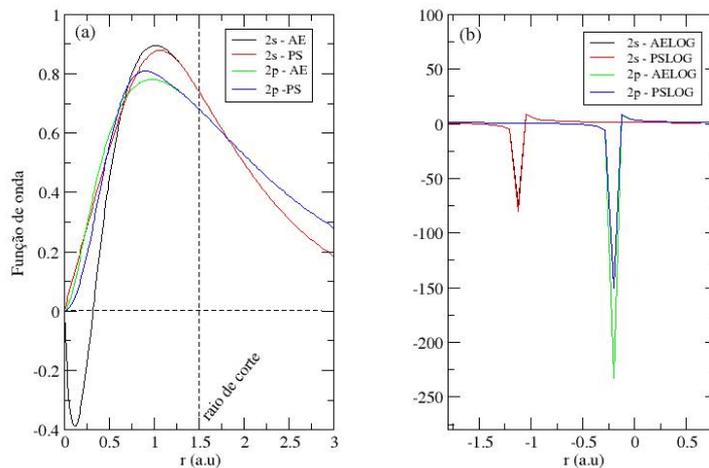


Figura 3.2: (a) Funções de onda reais $2s$ e $2p$ (linhas preta e verde, respectivamente) e as pseudofunções $2s$ e $2p$ (linhas vermelha e azul, respectivamente). (b) Funções de onda logarítmicas reais $2s$ e $2p$ (linhas preta e verde, respectivamente) e as pseudofunções logarítmicas $2s$ e $2p$ (linhas vermelha e azul, respectivamente).

3.3 Funções de Base

Encontrar as soluções da equação de KS para átomos é bastante simples devido à simetria esférica destes. Porém, para outros sistemas como cristais ou moléculas esta tarefa torna-se mais complicada. Uma forma de remover esta dificuldade é usar funções de base localizadas, onde as funções de onda são escritas em termos de um conjunto completo de funções de base, ou seja, expressando cada função de onda como uma combinação linear dessas funções de base.

Nesta dissertação faremos uso de apenas um tipo de conjunto de base, denominada de orbitais atômicos numéricos (do inglês *Numerical Atomic Orbitals* - NAO), pois o programa SIESTA (do inglês *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms* [73]) usa tais orbitais. Os NAO's são obtidos através da solução da equação de Schrödinger para os pseudo-átomos isolados, com as mesmas aproximações para sólidos e moléculas. As funções de base localizadas são determinadas pela aplicação de condições de contorno, adicionando ao pseudopotencial um potencial confinante divergente ou multiplicando-se os orbitais do átomo livre por uma certa função de corte. Desta forma, obtém-se orbitais localizados que são nulos numa região externa, a partir de um determinado raio de corte r_c . As principais características desses orbitais são: número de orbitais por átomos, alcance dos orbitais e a forma radial de confinamento.

3.3.1 Número de Orbitais por Átomos

Dentro dos NAO's existem bases mais simples que podem ser usadas para reduzir o custo computacional, por exemplo: *single- ζ* (SZ), *double- ζ* (DZ) e as *multiple- ζ* (MZ).

A base *single- ζ* , conhecida como base mínima, tem apenas uma função radial por

momento angular na valência do átomo isolado. Esta base agiliza os cálculos em sistemas constituídos por vários átomos, dando um boa descrição sobre a banda de valência e um entendimento qualitativo das ligações químicas [74]. Por outro lado, essa base é muito “rígida” para ser usada em cálculos que requerem uma maior flexibilidade tanto na parte radial como na angular, como por exemplo, em sistemas que se observa uma transferência de carga.

Podemos obter uma maior flexibilidade radial partindo de uma base SZ adicionando-se uma segunda função por momento angular. O conjunto base obtido por este processo é conhecido como *double- ζ* . A idéia básica é adicionar um segundo orbital numérico que reproduza a função de onda original a partir de um determinado raio externo r_{DZ} que tenha um comportamento suave na origem com $r^l(a - br^2)$, onde a e b são parâmetros a serem ajustados com objetivo de garantir que esta função e sua derivada sejam contínuas em r_{DZ} . A vantagem desta segunda função é que ela está estritamente localizada em um raio r_{DZ} , menor que o raio de corte r_c , o que reduz o custo computacional. Este mesmo esquema é utilizado para gerar as MZ, porém escolhendo outros valores para o raio r_{DZ} .

3.3.2 Alcance e Forma de Confinamento dos NAO's

Uma das grandes vantagens dos orbitais atômicos estritamente localizados deve-se ao fato de que as interações se estendem em um intervalo finito de camadas vizinhas.

Para essas bases, o problema é encontrar uma maneira ordenada para definir todos os raios de corte, já que, tanto a exatidão como a eficiência computacional nos cálculos dependem deles. O modelo adotado para este fim, é um no qual todos os raios são definidos em função de um só parâmetro, conhecido como *energy shift*, que significa o acréscimo na energia que sofre o orbital quando está confinado. Se limitarmos todos os raios de tal forma que este acréscimo seja igual para todos os orbitais, geramos uma base

que evita a transferência de carga [75].

Dentro da aproximação dos pseudopotenciais é necessário que as funções de base se ajustem à forma do pseudopotencial na região próxima ao núcleo. Isso consegue-se com o uso de bases, que são soluções da equação de KS, para o pseudopotencial correspondente ao átomo livre [76]. A forma dos orbitais para raios maiores depende do r_c e da maneira que é feito o confinamento.

A primeira proposta para este confinamento foi dada por Sankey e colaboradores [77], nesta proposta o confinamento era de manter os orbitais em uma base estritamente localizada com o uso de um poço de potencial infinito. Várias tentativas foram realizadas [78, 79], afim de se obter um potencial de confinamento que apresenta-se as seguintes características: se anular na região próxima ao núcleo, ser contínuo e com todas suas derivadas contínuas. A forma do potencial de confinamento mais utilizada que possui as características acima, é dado por:

$$V(\vec{r}) = V_0 \frac{e^{-\frac{r_c - r_i}{r - r_i}}}{r_c - r} \quad (3.34)$$

onde o parâmetro r_i , raio interno, é escolhido de tal forma que o potencial dado pela equação (3.34) seja contínuo juntamente com suas derivadas. A expressão mostra ainda que há uma divergência em r_c , o que assegura uma localização suave.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Introdução

O estudo das propriedades físicas dos nanomateriais por efeitos de pressão têm sido exaustivamente investigadas em vários tipos de nanoestruturas. Entre elas destaca-se os nanotubos de carbono (CNT's), por apresentarem propriedades únicas e pelas mais variadas propostas de aplicações. Embora, os CNT's possuem uma alta rigidez na direção axial [80, 81], sua seção transversal pode ser facilmente deformada quando submetido à forças externas ao longo da direção radial [82].

Resultados teóricos [83, 84] e experimentais [85, 86] mostram que os CNT's, principalmente em *bundles*, sofrem alterações nas propriedades estruturais, tornando-se instável a uma pressão de aproximadamente 2,0 *GPa*. As propriedades eletrônicas também sofrem modificações, alguns nanotubos perdem o caráter semicondutor quando submetidos à pressão passando a ter um comportamento metálico [87].

Para os BNNT's, os efeitos de pressão ainda é uma questão em aberto, na literatura há somente um trabalho que trata a influência da pressão via deformação radial, sobre as propriedades eletrônicas e estruturais [50]. Tal trabalho mostrou que os BNNT's

sofrem uma redução no *gap* de energia com o aumento da compressão uniaxial em uma determinada região da parede do nanotubo, possibilitando o uso em aplicações óticas no intervalo do espectro de luz visível.

Diante desta carência e das prováveis aplicações dos BNNT's, neste trabalho estudamos as propriedades de *bundles* de BNNT's submetidos à pressão hidrostática. Nosso estudo ficou apenas concentrado em *bundles* com quiralidade *zig-zag*, pois de acordo com dados experimentais a maioria dos BNNT's produzidos (85%) são do tipo *zig-zag* [88, 89]. Os *bundles* BNNT's, por nós aqui considerados, são os formados por BNNT's (16,0), (12,0) e (8,0). Para realização deste estudo fizemos uso de simulações computacionais de primeiros princípios baseadas na teoria do funcional da densidade [60, 62] implementada no programa computacional SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [73]. Neste trabalho tratamos o potencial de troca-correlação via aproximação do gradiente generalizado (GGA) e o pseudopotencial de Troullier-Martins é usado para descrever a interação entre os elétrons de caroço e os elétrons de valência [71]. As funções de onda de valência são representadas por uma combinação linear de orbitais pseudo-atômicos duplo-zeta mais polarização (DZP) e um raio de *cutoff* de 120 Ry é empregado para representar a densidade de carga, com um a energia de *shift* de 0,05 eV. A supercélula é uma rede hexagonal cujas distâncias consideradas entre os tubos é o diâmetro do nanotubo mais 3,33 Å, que é a distância entre planos do BN hexagonal. A zona de Brillouin é descrita por 8 pontos considerados na direção de alta simetria Γ -M-L-A- Γ (Figura 4.1), ambos na forma proposta por Monkhorst e Pack [90].

Os *bundles* de BNNT's considerados são simulados como um cristal infinito com um único nanotubo na célula unitária fazendo uso do método de supercélula. Para encontrar os parâmetros de rede e posições atômicas em uma dada pressão, a minimização via gradiente generalizado foi utilizada. Em todas as configurações estudadas tanto a rede como os átomos envolvidos foram completamente relaxados até que a força sobre cada

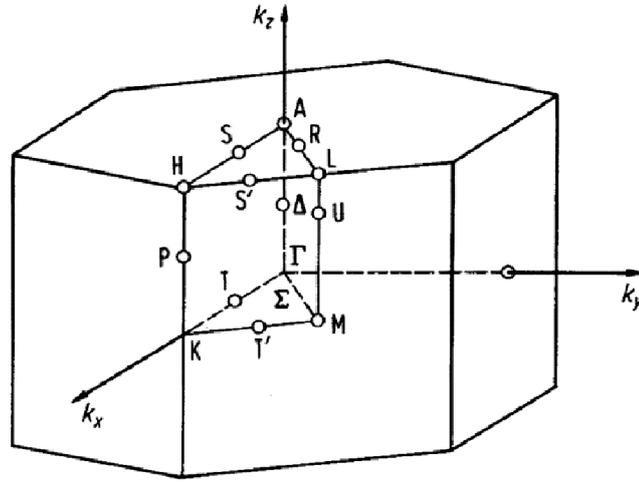


Figura 4.1: Zona de Brillouin de uma rede hexagonal, com altos pontos de simetria [91].

coordenada atômica fosse menor que $0,05 \text{ eV/\text{Å}}$.

As propriedades vibracionais (frequências dos fônons) dos *bundles* foram calculadas no ponto Γ com o uso do programa VIBRA [73], sendo este um dos pacotes existentes no SIESTA. O programa VIBRA é constituído por dois programas; o FCBUILD responsável pela construção da supercélula que será utilizada na construção da matriz de força e o VIBRATOR que diagonaliza a matriz de força resultantes obtendo os autovalores e as frequências vibracionais dos *bundles*.

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* sem pressão e E_P é a energia total dos *bundles* submetidos a diferentes valores de pressão. Neste capítulo descreveremos primeiramente os *bundles* de BNNT's (16,0) submetidos à pressão de 0 GPa, 0,9 GPa, 1,2 GPa e 3,5 GPa. A seguir, os *bundles* de BNNT's (12, 0) sob pressão de 0 GPa, 1,5 GPa, 3,0 GPa e 5,0 GPa. E para finalizar os *bundles* de BNNT's (8,0) submetidos à pressão de 0 GPa,

6,0 GPa, 7,0 GPa e 9,0 GPa.

4.2 *Bundles* de BNNT's (16,0)

Nesta seção descrevemos os resultados estruturais e eletrônicos obtidos para os *bundles* de BNNT's (16,0). A Figura 4.2 mostra comportamento dos parâmetros **a** (Figura 4.2 (a)) e **b** (Figura 4.2 (b)), definido como sendo a distância entre os centros dos nanotubos, devido à variação de pressão. Podemos observar que a magnitude dos parâmetros **a**, **b** diminuem conforme aumentamos os valores da pressão aplicada, mas esta diminuição não é monótona.

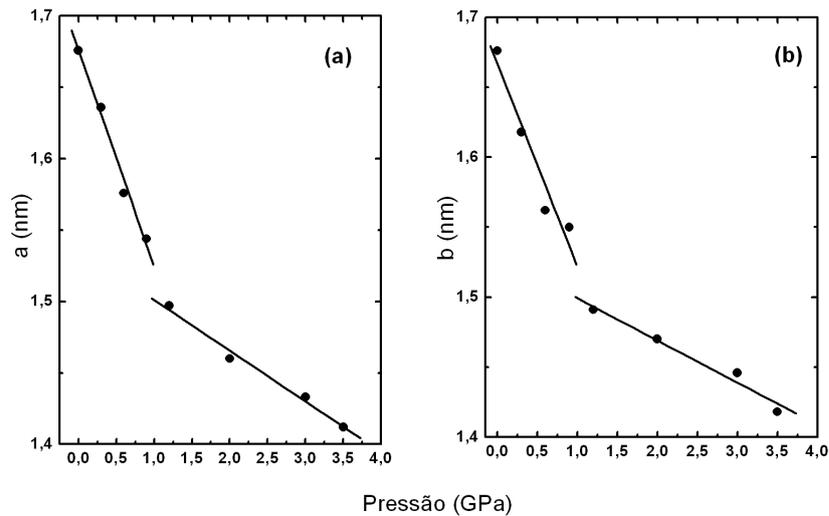


Figura 4.2: Gráfico da distância entre o centros do *bundle* de BNNT's (16,0), representada pelos parâmetros **a** e **b**, em função da variação da pressão hidrostática.

Na Figura 4.3, temos as estruturas relaxadas do *bundles* (16,0) submetidos a pressão (P) de 0 GPa, 0,9 GPa, 1,2 GPa e 3,5 GPa, onde podemos observar que em baixas pressões (nesta situação vamos considerá-la como sendo $P < 1,0$ GPa) os nanotubos

que formam os *bundles* permanecem na forma circular (ver Figuras 4.3 (a) e (b)). Já a altas pressões (considerada como sendo $P > 1,0$ GPa) a geometria dos nanotubos começa a se deformar, passando a adquirir uma forma geométrica elíptica, como mostram as Figuras 4.3 (c) e (d). Então, neste caso, podemos sugerir que a geometria dos BNNT's que formam os *bundles* passa de circular para elipsoidal acima de 1,0 GPa. Através

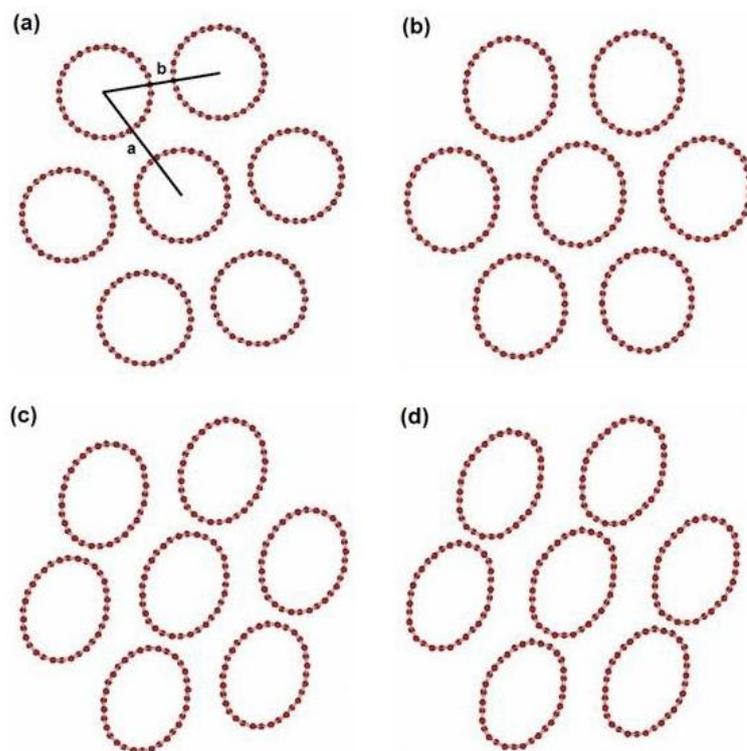


Figura 4.3: Estrutura relaxada dos *bundles* de BNNT's (16,0) sob pressão de (a) 0 GPa, (b) 0,9 GPa, (c) 1,2 GPa e (d) 3,5 GPa. A bola vermelha representa o átomo de B, como a vista é frontal o átomo de N na aparece não figura.

do 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,

o qual é mostrado na Figura 4.4, podemos observar que a transição estrutural da forma cilíndrica para a elíptica dos nanotubos que formam o *bundle* (16,0) ocorre quando a pressão aplicada é superior a 1,0 GPa, confirmando o que foi observado na Figura 4.2.

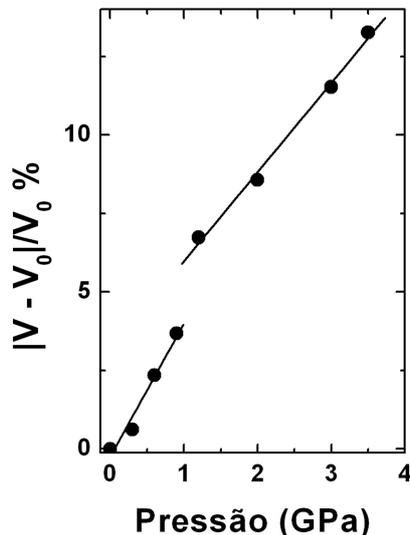


Figura 4.4: Diferença percentual no volume relativo como função da pressão, para o *bundle* de BNNT's (16,0).

Comparando nossos resultados com estudos similares existentes na literatura para *bundles* de nanotubos de carbono verificamos que o valor obtido, para a transição da forma circular para a forma elíptica, é menor que a pressão aplicada em *bundles* de nanotubos de carbono com diâmetro similar. No caso dos nanotubos de carbono a transição ocorre aproximadamente à uma pressão de 2,0 GPa [92].

Neste trabalho também levamos em consideração o valor de pressão suportada pelos *bundles* de BNNT's (16,0) sem que ocorra a ruptura dos nanotubos. Verificamos que essa pressão é de 3,50 GPa, sendo que acima deste valor os nanotubos perdem a forma elipsoidal passando o sistema a apresentar dois planos hexagonais de BN separados por uma distância entre eles de 3,31 Å.

O gráfico da energia coesiva, obtida através da expressão 4.1, em função do volume relativo é mostrada na Figura 4.5. Esta energia diminui conforme a pressão aplicada aumenta, sendo que a energia coesiva próxima a transição da forma circular para a forma elíptica é de aproximadamente -0,12 eV.

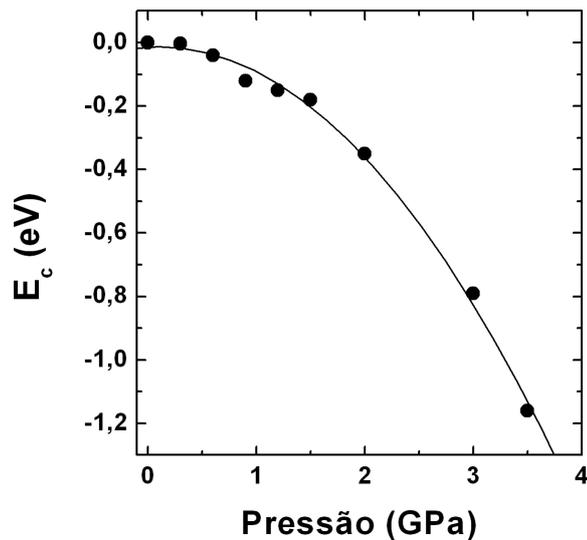


Figura 4.5: Comportamento da energia coesiva devido à variação de pressão, para o *bundle* de BNNT's (16,0).

A estrutura eletrônica, considerada através da estrutura de bandas, sofre mudança sob a pressão aplicada. A Figura 4.6 (a, b, c e d) mostra a estrutura de banda $P = 0,0$ GPa, $P = 0,9$ GPa, $P = 1,2$ GPa, $P = 3,5$ GPa, respectivamente. Os níveis do fundo da banda de condução e topo da banda de valência sofrem deslocamento. Também podemos observar que o *gap* de energia no ponto Γ diminui consideravelmente com a pressão. O valor de 4,10 eV do sistema sem pressão decresce para 3,60 eV em $P = 3,5$ GPa. O sistema permanece semiconductor para todos intervalos de pressão.

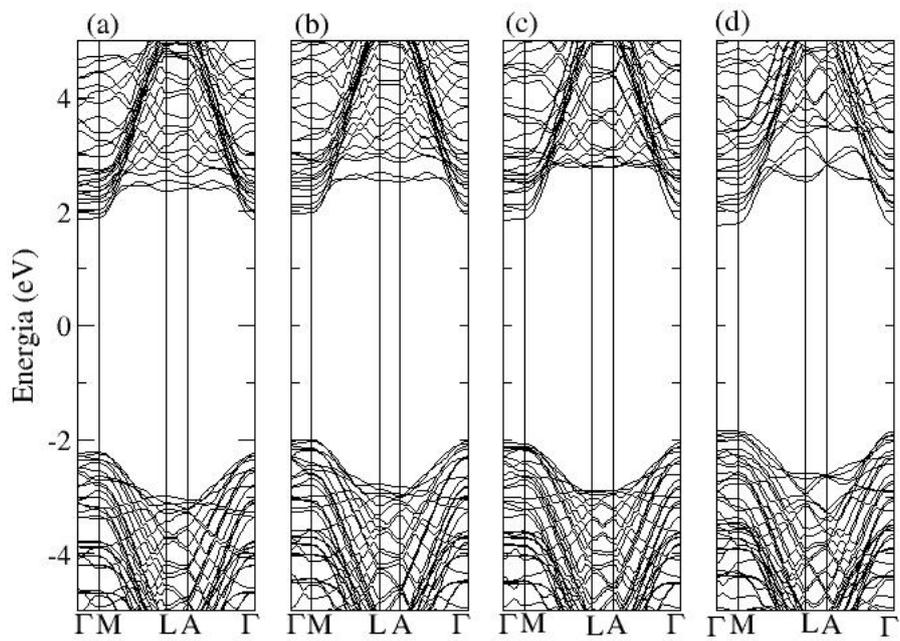


Figura 4.6: Estrutura de bandas dos *bundles* de BNNT's (16,0) sob pressão de (a) 0 GPa, (b) 0,9 GPa, (c) 1,2 GPa e (d) 3,5 GPa. O nível de Fermi está localizado na origem dos eixos.

4.3 *Bundles* de BNNT's (12,0)

Nesta seção discutiremos os resultados obtidos para o *bundle* (12,0). Em comparação ao *bundle* de nanotubos (16,0), neste caso valores maiores de pressão foram empregados, como pode ser observado na Figura 4.7 a qual mostra as variações dos parâmetros **a** e **b** com a variação da pressão aplicada a este sistema. Nesta figura podemos observar que os valores de **a** e **b** diminuem, mas para $P < 1,50$ GPa a variação é praticamente contínua e muito pequena. Também para $P > 1,50$ GPa os parâmetros **a** e **b** diminuem conforme a pressão aplicada aumenta.

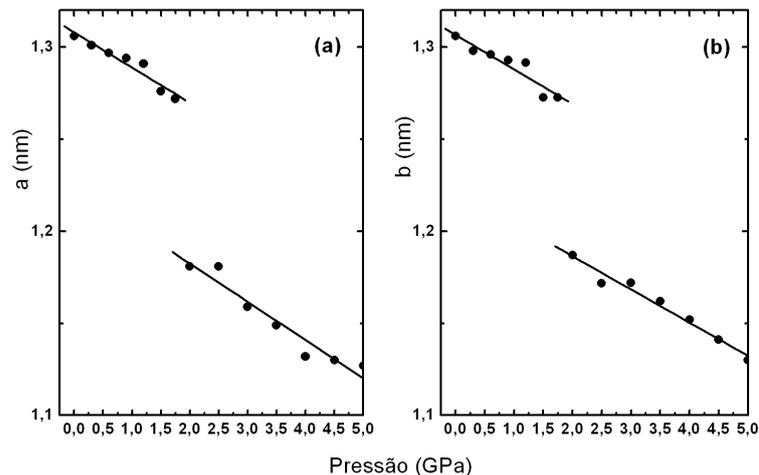


Figura 4.7: Gráfico da distância entre o centros do *bundle* de BNNT's (12,0), representada pelos parâmetros **a** e **b**, em função da variação da pressão hidrostática.

A Figura 4.8 mostra as estruturas otimizadas dos *bundles* (12,0) submetidos a pressão de 0 GPa, 1,5 GPa, 3,0 GPa e 5,0 GPa, onde podemos observar que em baixos valores de pressão, aqui considerada como sendo $P < 1,50$ GPa, os nanotubos de BN permanecem na forma circular, como mostram as Figuras 4.8 (a) e (b). Para $P > 1,50$

GPa, considerada como pressão alta, os nanotubos começam a perder a forma circular, passando a ter forma elíptica mais acentuada conforme os valores da pressão aumentam, como mostram as Figuras 4.8 (c) e (d). A transição da forma circular para a forma

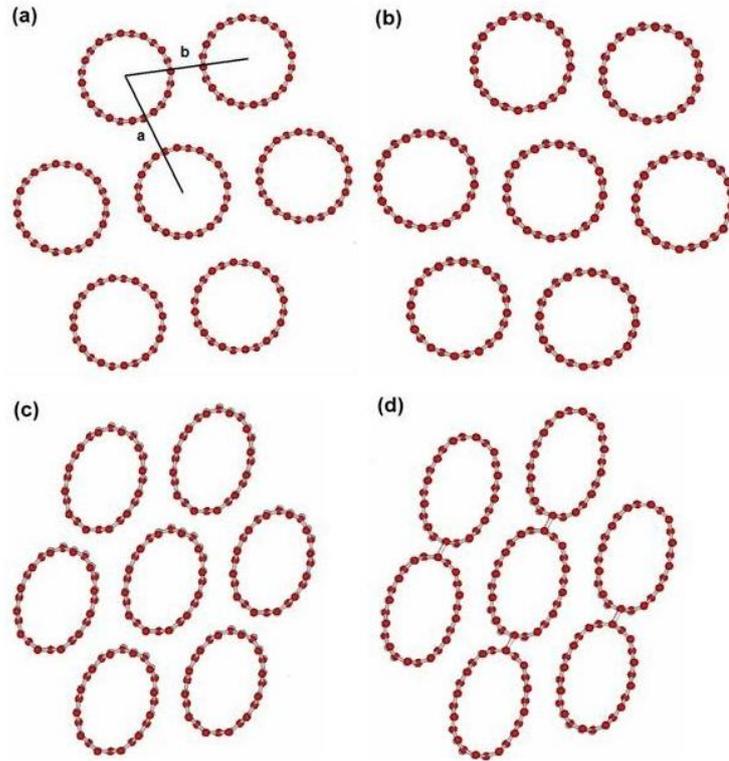


Figura 4.8: Estrutura relaxada dos *bundles* de BNNT's (12,0) sob pressão de (a) 0 GPa, (b) 1,5 GPa, (c) 3,0 GPa e (d) 5,0 GPa.

elíptica ocorre quando $P > 1,50$ GPa, a qual pode facilmente ser verificada através do gráfico da diferença percentual do volume relativo em relação a pressão, o qual é mostrado na Figura 4.9. Os BNNT's (12,0) que formam o *bundle* suportam uma pressão até 5,0 GPa, sendo que acima deste valor os nanotubos perdem a forma elíptica passando o sistema a apresentar dois planos hexagonais de BN separados por uma distância entre eles de 3,31 Å.

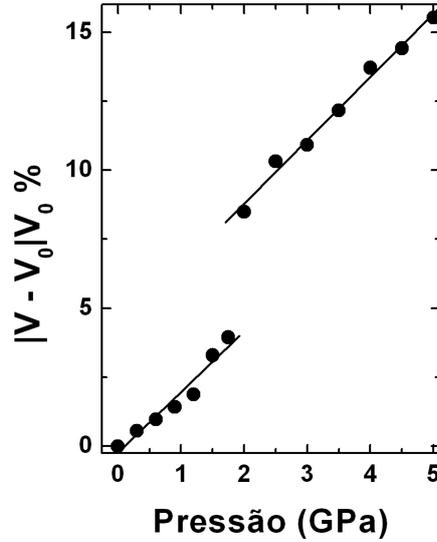


Figura 4.9: Diferença percentual no volume relativo como função da pressão, para os *bundles* de BNNT's (12,0).

Através da equação 4.1 calculamos a energia coesiva, mostrado na Figura 4.10. Observamos que a energia coesiva praticamente não varia antes da transição, $P < 1,50$ GPa e após a transição, $P > 1,50$ GPa, a energia coesiva sofre uma maior variação com o aumento da pressão. A energia coesiva próxima a transição da forma circular para a forma elíptica é de aproximadamente $-0,20$ eV.

Na Figura 4.11 temos a estrutura de bandas do *bundle* (12,0) para $P = 0$ GPa, $P = 1,5$ GPa, $P = 3,0$ GPa e $P = 5,0$ GPa. Observamos que a estrutura de bandas praticamente não varia a baixos valores de pressão ($P < 1,50$ GPa), como mostram as Figuras 4.11 (a) e (b). Para valores $P > 1,50$ GPa, podemos observar que os níveis degenerados da banda de condução e banda de valência sofrem separação devido a pressão aplicada, sendo essa separação mais pronunciada nos níveis da banda de condução. Também o *gap* de energia é reduzido de $3,87$ eV a $P = 0,0$ para $2,84$ eV a $P = 5,0$ GPa. Assim como ocorre para os *bundles* de BNNT's (16,0) este sistema permanece semicondutor.

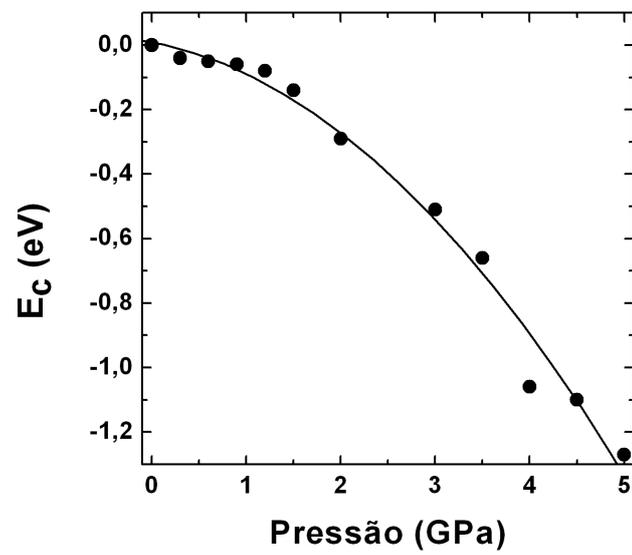


Figura 4.10: Comportamento da energia coesiva devido a variação de pressão, para os *bundles* de BNNT's (12,0).

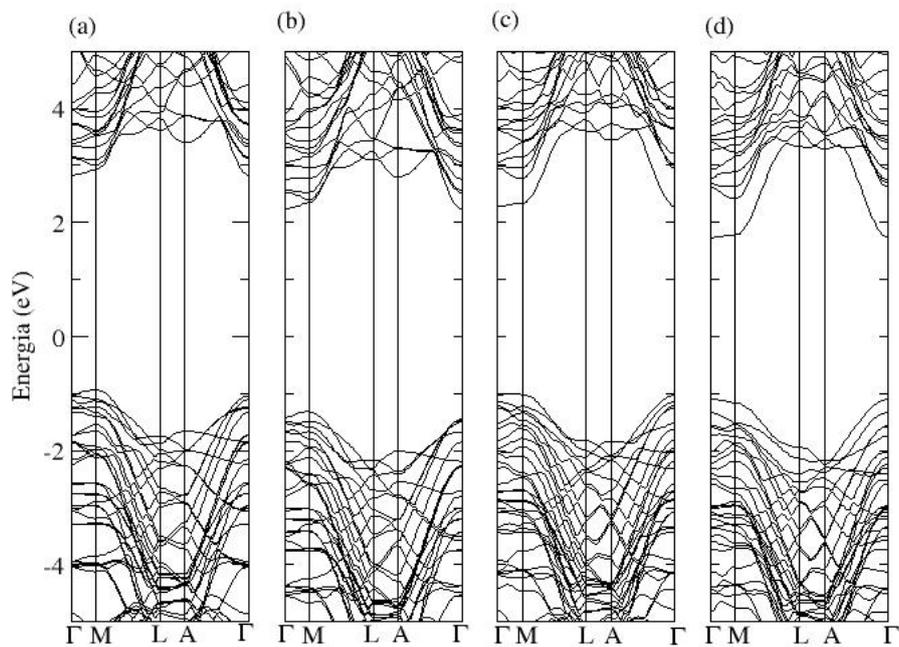


Figura 4.11: Estrutura de bandas dos *bundles* de BNNT's (12,0) sob pressão de (a) 0 GPa, (b) 1,5 GPa, (c) 3,0 GPa e (d) 5,0 GPa. O nível de Fermi está localizado na origem dos eixos.

Para os *bundles* de BNNT's (16,0) e (12,0) calculamos as propriedades vibracionais, as quais foram determinadas através de cálculos de primeiros princípios. Na Figura 4.12 (a) e (b) mostramos o número de modos vibracionais para o *bundle* de BNNT's (16,0) com $P = 0$ GPa e $P = 3,5$ GPa, respectivamente. A Figura 4.13 (a) mostra o número de modos vibracionais para o *bundle* de BNNT's (12,0) com $P = 0$ GPa e a Figura 4.13 (b) o número de modos vibracionais de $P = 5,0$ GPa do *bundle* (12,0). Comparando os modos vibracionais destes sistemas, podemos observar que quando o sistema está sob pressão ocorre um deslocamento dos modos do espectro do sistema original (sem pressão). Podemos observar que os modos vibracionais dos sistemas submetidos à variações de pressão são modos de baixa frequência, ou seja, possuem menor energia quando comparados aos modos dos sistemas a pressão 0 GPa.

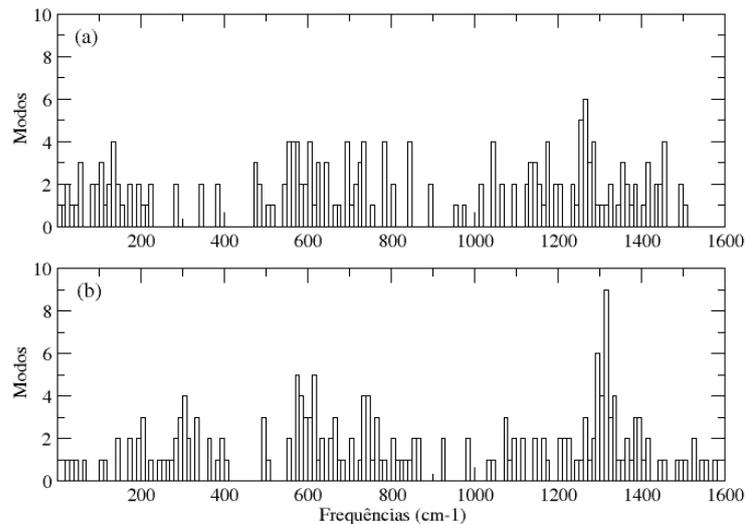


Figura 4.12: Número de modos para o *bundle* de BNNT's (16,0) sob pressão de (a) 0 GPa, (b) 3,5 GPa. A largura da gaussiana utilizada na obtenção dos espectros foi de 25 cm^{-1}

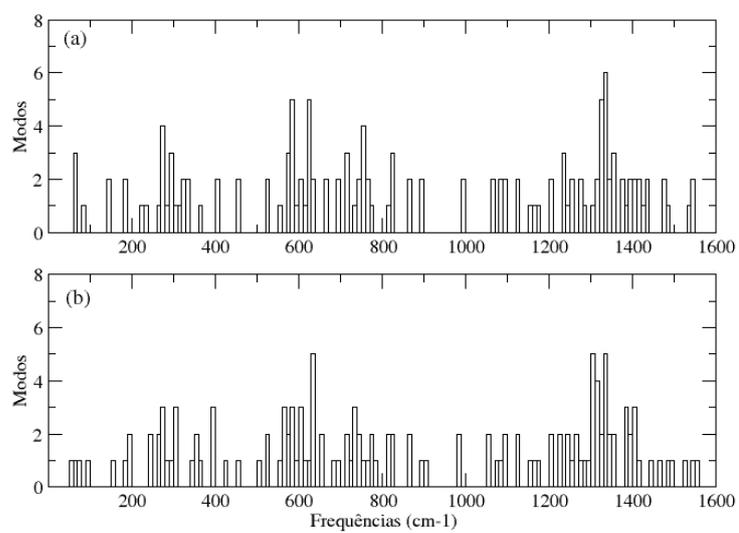


Figura 4.13: Número de modos vibracionais para o *bundle* de BNNT's (12,0) sob pressão de (a) 0 GPa, (b) 5,0 GPa. A largura da gaussiana utilizada na obtenção dos espectros foi de 25 cm^{-1}

4.4 *Bundles* de BNNT's (8,0)

Nesta seção discutiremos os resultados obtidos para o *bundle* de BNNT's (8,0), ao qual vários valores de pressão foram considerados, como mostra a Figura 4.14. Nesta figura plotamos as variações dos parâmetros **a** e **b** com a pressão aplicada a este sistema. Observamos que os valores de **a** (Figura 4.14 (a)) e **b** (Figura 4.14 (b)) diminuem como ocorre com os sistemas considerados anteriormente. Neste caso a pressão baixa é considerada para $P < 6,5$ GPa e a pressão alta para $P > 6,5$ GPa. Observamos que tanto para $P < 6,5$ GPa e $P > 6,5$ GPa a variação dos parâmetros **a** e **b** é pequena e diminuem conforme a pressão aplicada aumenta.

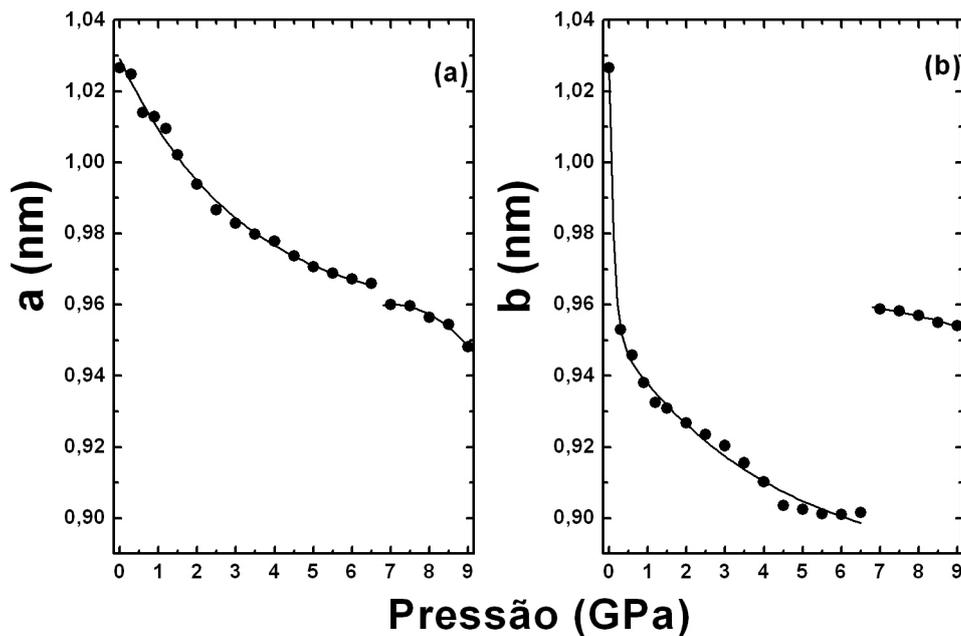


Figura 4.14: Gráfico da distância entre o centros do *bundle* de BNNT's (8,0), representada pelos parâmetros **a** e **b**, em função da variação da pressão hidrostática.

Na Figura 4.15, temos as estruturas otimizadas dos *bundles* (8,0) submetidos à

pressão de 0 GPa, 6,0 GPa, 7,0 GPa e 9,0 GPa, onde observamos que a pressão baixa ($P < 6,50$ GPa) os nanotubos de BN permanecem na forma circular, como mostram as Figuras 4.15 (a) e (b). Para $P > 6,50$ GPa os nanotubos começam a perder a forma circular, passando a ter forma elíptica mais acentuada conforme os valores da pressão aumentam, como pode ser visto nas figuras 4.15 (c) e (d).

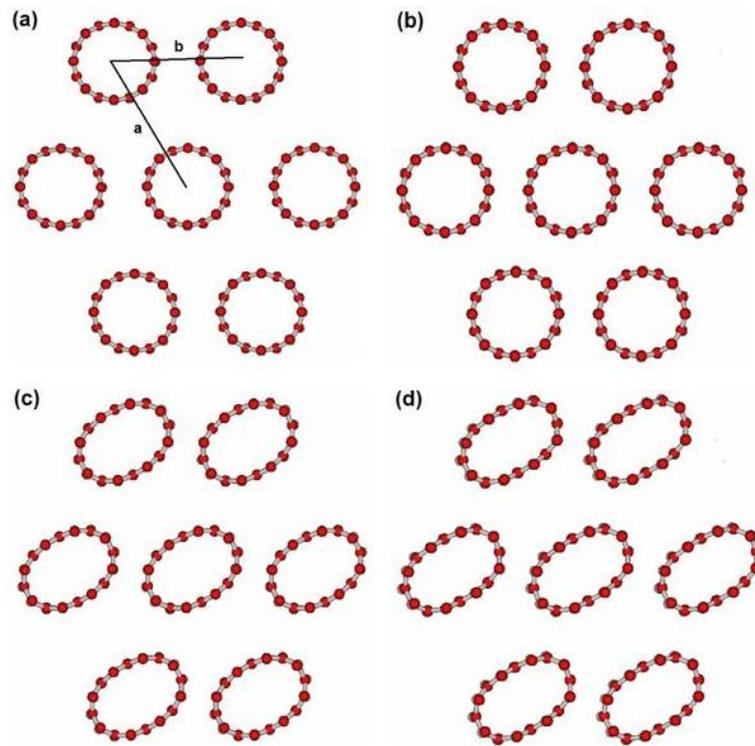


Figura 4.15: Estrutura relaxada dos *bundles* de BNNT's (8,0) sob pressão para (a) 0 GPa, (b) 6,0 GPa, (c) 7,0 GPa e (d) 9,0 GPa.

Neste sistema, a transição da forma circular para a forma elíptica ocorre quando $P > 6,50$ GPa, a qual pode ser verificada através do gráfico da diferença percentual do volume relativo em relação a pressão, o qual é mostrado na Figura 4.16. Os BNNT's (8,0) que formam o *bundle* suportam uma pressão de até 9,0 GPa, sendo que acima deste

valor os nanotubos perdem sua forma tubular e o sistema passa a apresentar dois planos hexagonais de BN separados por uma distância entre eles de 3,31 Å. Comparando nossos

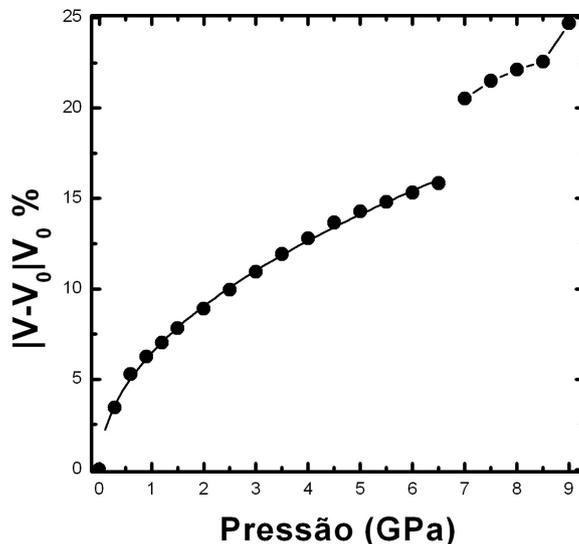


Figura 4.16: Diferença percentual no volume relativo como função da pressão, para o *bundle* de BNNT's (8,0).

resultados dos *bundles* de BNNT's (8,0) com estudos similares existentes na literatura para *bundles* de nanotubos de carbono verificamos que o valor obtido, para a transição da forma circular para a forma elíptica, é menor que a pressão aplicada em *bundles* de nanotubos de carbono com diâmetro similar. No caso dos nanotubos de carbono a transição ocorre aproximadamente à uma pressão de 8,0 GPa [92].

A energia coesiva, calculada através da equação 4.1, em função da pressão está plotada na Figura 4.17. Como ocorre nos casos nos *bundles* de BNNT's (16,0) e (12,0), a energia coesiva diminui com o aumento da pressão. Neste sistema, a energia coesiva próxima transição da forma circular para a forma elíptica é de aproximadamente -0,73 eV.

A Figura 4.18 (a)-(d) mostra a estrutura de bandas dos *bundles* (8,0) submetidos

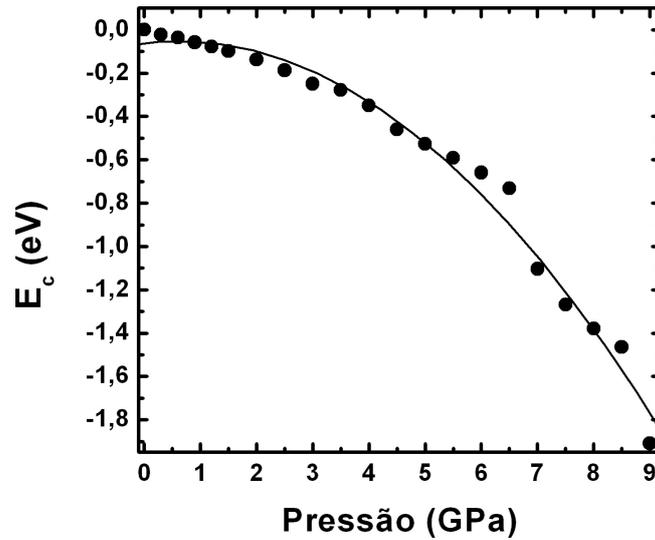


Figura 4.17: Diferença percentual no volume relativo como função da pressão, para o *bundle* de BNNT's (8,0).

à $P = 0$ GPa, $P = 6,0$ GPa, $P = 7,0$ GPa e $P = 9,0$ GPa, respectivamente. Comparando o sistema sem pressão com o sistema submetido a pressão, observamos que a estrutura de banda sofre alterações. Para valores $P < 6,50$ GPa, podemos observar que os níveis do fundo da banda de condução e os níveis do topo da banda de valência são deslocados devido à pressão aplicada. Para $P > 6,50$ GPa, observamos que os níveis degenerados da banda de condução tornam-se não degenerados e são deslocados conforme a pressão está sendo aplicada. Observamos também que o *gap* de energia é reduzido de 3,30 eV quando a pressão é 0 GPa para 2,92 eV quando a pressão é de 9,0 GPa. Como ocorre com os *bundles* de BNNT's descritos anteriormente este sistema permanece semicondutor.

Como verificamos os *bundles* de BNNT's (16,0), (12,0) e (8,0), bem como ocorre em *bundles* de nanotubos de carbono, o *gap* de energia diminui com o aumento da pressão. Entretanto, é bem conhecido que os cristais quando submetidos a pressão seu *gap* de energia aumenta. Uma possível explicação para o comportamento do *gap* de energia em

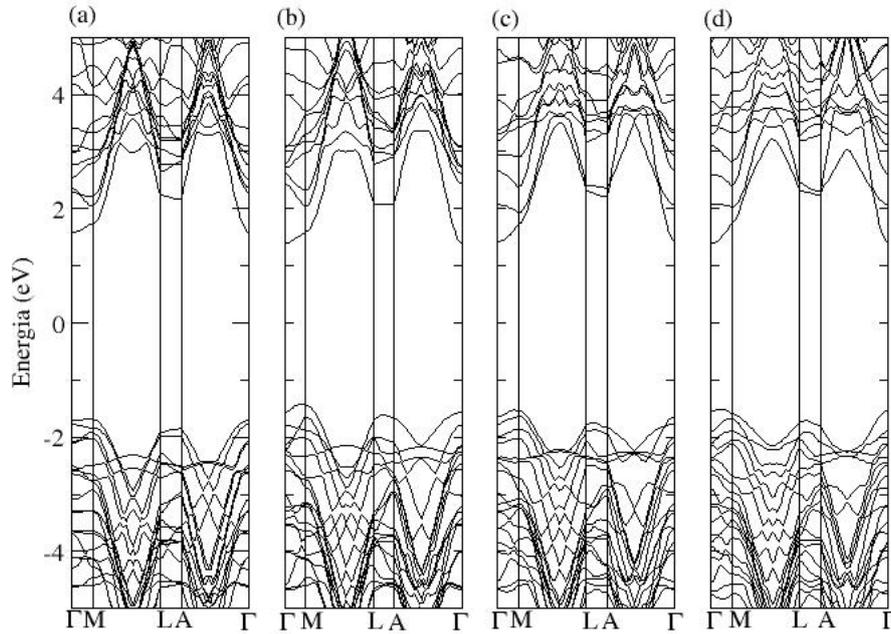


Figura 4.18: Estrutura de bandas dos *bundles* de BNNT's (8,0) sob pressão de (a) 0 GPa, (b) 6,0 GPa, (c) 7,0 GPa e (d) 9,0 GPa. O nível de Fermi está localizado na origem dos eixos.

nanotubos quando, comparados com os cristais, é que, aplicando pressão hidrostática à cristais, em muitos casos a deformação é exata devido a rigidez. Nanotubos de BN como nanotubos de carbono são um tanto diferentes devido a sua geometria tubular. Embora os tubos sejam extremamente rígidos quanto a distorção ao longo do eixo do tubo, eles são extremamente flexíveis perpendicularmente ao eixo e a seção transversal pode ser deformada levando a forma elíptica. Assim, a instabilidade da seção transversal do nanotubo sob pressão hidrostática leva a deformação que causa a diminuição do gap em geral [50, 87].

Capítulo 5

Conclusão

Neste trabalho, com uso de cálculos de primeiros princípios, estudamos as propriedades estruturais e eletrônicas de *bundles* formados por BNNT's do tipo *zig-zag*: (16,0), (12,0) e (8,0).

Os *bundles* formados de BNNT's (16,0) foram estudados no intervalo de pressão de 0 GPa a 3,5 GPa. Os resultados mostraram que as propriedades estruturais sofrem alterações significativas com o aumento da pressão aplicada. Observamos também que *osbundles* deixam de ter uma forma circular passando para uma forma elíptica. Dentro dessa análise estrutural podemos dizer que houve uma quebra de simetria ou transição estrutural na geometria dos *bundles*, essa transição ocorreu quando a pressão aplicada atingiu um valor maior do que 1,0 GPa. Verificamos também que tais *bundles* suportam uma pressão de até 3,5 GPa. Para valores superiores a este, a estrutura tubular dos *bundles* é perdida.

Os *bundles* constituídos de BNNT's (12,0) foram estudados no intervalo de pressão de 0 GPa a 5,5 GPa. Da mesma forma, como no caso dos *bundles* (16,0), o comportamento estrutural dos *bundles* (12,0) foi significativamente afetado com o aumento da pressão. Os resultados mostram que a pressão máxima para não ocorrer a ruptura é em torno de

5,0 GPa.

Para os *bundles* (8,0) o estudo foi realizado num intervalo de pressão maior do que os *bundles* (16,0) e (12,0), entre 0 GPa a 9,5 GPa. Pois, quanto menor o diâmetro maior será pressão para poder deformá-lo. A análise estrutural para tais *bundles* mostrou que eles são mais estáveis do que os *bundles* acima mencionados. Observamos que os *bundles* (8,0) mudam da forma circular para elíptica quando a pressão atinge valores do que 6,5 GPa. A pressão máxima que o mesmo suporta é de 9,0 GPa. O comportamento das curvas dos parâmetros de rede, da energia de coesão e volume relativo para estes *bundles* perdeu a dependência linear característica de um *bulk*, isto provavelmente pode está associado a efeitos de tamanho da estrutura dos nanotubos (efeitos de hibridização).

Os estudo das propriedades vibracionais mostraram que *bundles* sofrem um deslocamento nas frequências vibracionais quando são submetidos à variações de pressão. Os modos vibracionais para os *bundles* com pressão possuem frequências mais baixas em relação aos *bundles* sem pressão. Os resultados obtidos para energia de coesão mostraram que os *bundles* estudados requerem uma energia maior para separá-los em nanotubos individuais. Fato já esperado, pois os *bundles* estão sendo comprimidos.

A estrutura eletrônica dos sistemas estudados revela, apesar da diminuição do *gap* de energia, que os *bundles* estudados mantém suas características semicondutoras. Como não existem resultados experimentais para os *bundles* de BNNT's sob pressão hidrostática, torna-se difícil podermos afirmar que as variações calculadas estão em pleno acordo com os dados experimentais.

Entretanto, quando fazemos uma comparação entre nossos resultados e os reportados, na literatura, para os CNT's pode-se dizer os BNNT's são menos estáveis do ponto vista estrutural do que os CNT's. Por outro lado, suas propriedades eletrônicas são mais resistentes à pressão hidrostática, pois não perdem o caráter de um material semicondutor, apesar da redução no *gap* de energia.

Por fim, esperamos que o nossas predições teóricas sobre as propriedades eletrônicas, vibracionais e estruturais possam ser verificadas experimentalmente, posteriormente, e contribuir com desenvolvimento de dispositivos nanoeletrônicos que operam em condições semelhantes a estudadas neste trabalho.

Referências Bibliográficas

- [1] Charles, Kittel. **Introduction to Solid State Physics**, 8a ed. John Wiley & Sons, 2005.
- [2] Ashcroft N. W.; Mermin N. D. **Solid State Physics**. Saunders College Publishing, London, 1976.
- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl e R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [4] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [5] Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. Imperial College Press, London, 2005.
- [6] D. Litvinov, C. A. Taylor II, R. Clarke, *Diamond and Related Materials* **7**, 360 (1998).
- [7] P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty, D. L. Medlin, *Mat. Sci. and Eng.* **R21**, 47 (1997).
- [8] D. R McKenzie, D. J. H. Cockayne, D. A. Muller, M. Murakawa, *J. Appl. Phys.* **70**, 3007 (1991).
- [9] M. Kuhr, S. Reinke, W. Kulisch, H. Dai, *Diamond and Related Materials* **4**, 375 (1995).

- [10] T. Ikeda, Y. Kawate, Y. Hirai, *J. Vac. Sci. Technol.* **A8**, 316 (1990).
- [11] N. Tanabe, T. Hayashi, M. Iwaki, *Diamond and Related Materials* **1**, 151 (1992).
- [12] X. W. Zhang, H. G. Boyen, N. Deyneka, P. Ziemann, F. Banhart, M. Scheck. *Nature Materials* **2**, 312 (2003).
- [13] P. B. Friedmann, K. J. Klaus, G. F. Cardine, D. G. Howitt, *J. Mater. Res.* **9**, 2925 (1994).
- [14] D. J. Kester, R. Messier, *J. Appl. Phys.* **72**, 504 (1992).
- [15] S. Mineta, M. Kolrata, N. Yasunaga, Y. Kikuta, *Thin Solid Films* **189**, 125 (1990).
- [16] D. R McKenzie, W. D. McFall, W. G. Sainty, C. A. Davis, *Diamond and Related Materials* **2**, 970 (1993).
- [17] D. A. Muller, Y. Tzou, R. Raj, J. Silcox, *Nature* **366**, 725 (1993).
- [18] T. Werninghaus, J. Hahn, F. Richter, D. R. T. Zahn, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 958 (1997).
- [19] A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **49**, 5081 (1993).
- [20] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Europhys. Lett.* **28**, 335 (1994).
- [21] A. Zunger, A. Katzir, A. Halperin, *Phys. Rev. B* **13**, 5560 (1974).
- [22] R. Czerw, S. Webster, D. L. Carroll, S. M. C. Vieira, P. R. Birkett, C. A. Rego, S. Roth, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1617 (2003).
- [23] G. G. Fuentes, T. Pichler, X. Liu, A. Graff, G. Behr, R. J. Kalenczuk, M. Knupfer, J. Fink *Phys. Rev. B* **67**, 035429 (2003).
- [24] E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4502 (1998).

- [25] N. G. Chopra, A. Zettl, *Solid State Communications* **105**, 297 (1998).
- [26] T. Dumitrica, H. F. Bettinger, G. E. Scuseria, B. I. Yakobson, *Phys. Rev. B* **68**, 085412 (2003).
- [27] L. Wirtz, A. Rubio, *IEEE Transactions Nanotechnology* **2**, 1536 (2003).
- [28] E. Borowiak-Palen, T. Pichler, G. G. Fuentes, B. Bendjemil, X. Liu, A. Graff, J. Fink, G. Behr, *Chem. Commun.* **82** (2003).
- [29] U. Kuhlmann, H. Jontoljak, N. Pfander, P. Bernier, C. Journet, C. Thomsen, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 237 (1998).
- [30] V. N. Popov, *Phys. Rev. B* **67**, 085408 (2003).
- [31] L. Duclaux, B. Nysten, J. P. Issi, A. W. Moore, *Phys. Rev. B* **46**, 3362 (2000).
- [32] W. Q. Han, W. Mickelson, J. Zettl, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1110 (2002).
- [33] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl. *Science* **269**, 966(1995).
- [34] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature* **358**, 220 (1992)
- [35] E. K. Sichel, R. E. Miller, M. S. Abrahams, C. J. Buiochi, *Phys. Rev. B* **13**, 4607 (1976).
- [36] A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncy, G. Hug, H. Pascard, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4737 (1996).
- [37] M. Ishigami, S. Aloni, A. Zettl, *Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques: 12th International Conference STM'03AIP Conference Proceedings* **696**, 94 (2003).

- [38] J. Cumings, A. Zettl, *Chem. Phys. Lett.* **316**, 211 (2000).
- [39] D. Goldberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurashima, H. Yusa, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2045 (1996).
- [40] W. Q. Han, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3085 (1998).
- [41] D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **323**, 185 (2000).
- [42] O. R. Lourie, C. R. Jones, B. M. Bartlett, P. C. Gibbons, R. S. Ruoff, W. E. Buhro, *Chem. Mater.* **12**, 1808 (2000).
- [43] C. Tang , Y. Bando , T. Sato , K. Kurashima *Chem. Commun.* **12**, 5081 (2002).
- [44] X. Blase , J.C. Charlier , A. De Vita , R. Car *Appl. Phys. Lett.* **70**, 197 (1997).
- [45] J. X. Zhao, B. Q. Dai, *Mater. Chem. Phys.* **88**, 244 (2004).
- [46] S. Guerini, T. Kar, P. Piquini, *Eur. Phys. J. B* **38**, 515 (2004).
- [47] L. A. Silva, S. C. Guerini, V. Lemos, J. M. Filho, *IEEE Transactions Nanotechnology* **5**, 517 (2006).
- [48] K. H. Khoo, M. S. C. Mazzoni, S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **69**, 201401 (2004).
- [49] C. W. Chen, M. H. Lee, S. J. Clark, *Nanotechnology* **15**, 1837 (2004).
- [50] Y. Kim, K. J. Chang, S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **63**, 205408 (2001).
- [51] F. Zheng, G. Zhou, S. Hao, W. Duan, *J. Chem. Phys.* **123**, 124716 (2005).
- [52] C. Tang , Y. Bando, D. Golberg, X. Ding, S. Qi, *J. Chem. Phys. B* **107**, 6539 (2003).

- [53] M. Terrones, J. M. Romo-Herrera, E. Cruz-Silva, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, J. J. Velázquez-Salazar, H. Terrones, Y. Bando, D. Golberg, *Materials Today* **10**, 30 (2007).
- [54] R. Arenal, O. Stéphan, M. Kociak, D. Taverna, A. Loiseau, C. Colliex *Phys. Rev. Lett.* **95**, 127601 (2005).
- [55] J. H. Lee, *Journal of the Korean Physical Society* **49**, 172 (2006).
- [56] Leonard I, Schiff. **Quantum Mechanics**. 3a ed., McGraw-Hill, Singapore, 1968.
- [57] M. Born, J. R. OppenheimerLeonard, *Ann. Phys. Leipzig* **84**, 457 (1927).
- [58] C. J Ballhausen, A. E. Hansen, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **23**, 15 (1972).
- [59] Martin, Richard. **Electronic Structure: basic theory and practical methods**. Cambridge, United Kingdom, 2004.
- [60] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [61] Vianna, J. D. M.; Fazzio, Adalberto; Canuto, Sylvio. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional**, Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [62] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [63] K. Capelle, "A bird's-eye view of density-functional theory" **Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica** , Livraria da Física, São Paulo, p. 1-37, 2002.
- [64] P. Ziesche, S. Kurth, J. Perdew, *Computational Materials Science* **11**, 122 (1998).
- [65] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [66] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

- [67] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1991).
- [68] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3068 (1988).
- [69] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [70] G. B Bachelet, D. R. Hamann, M Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [71] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 8503 (1991).
- [72] G. P. Kerker, *J. Phys. C: Solid State Phys* **13**, L189 (1980).
- [73] P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, A. Garcia. *User's Guide SIESTA 0.11f1*, Madri, Espanha.
- [74] M. V. Fernández-Serra, J. Junquera, C. Jelsch, C. Lecomte, E. Artacho *Solid State Communications* **116**, 395 (2000).
- [75] R. W. Jansen, O. F. Sankey, *Phys. Rev. B* **36**, 6520 (1987).
- [76] C. Elsaesser, N. Takeuchi, K. M. Ho, C. T. Chan, P. Braun, M. Fähnle, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 4371 (1987).
- [77] O. F. Sankey, D. J. Niklewsky, *Phys. Rev. B* **40**, 3979 (1989).
- [78] R. W. Jansen, O. F. Sankey, *Phys. Rev. B* **36**, 6520 (1987).
- [79] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seiferti, R. Kaschner, *Phys. Rev. B* **51**, 12947 (1995).
- [80] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, *Nature* **381**, 678 (1996).
- [81] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, M. M. J. Treacy, *Phys. Rev. B* **58**, 14013 (1998).
- [82] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc, *J. Chem. Phys.***104**, 2089 (1996).

- [83] P. Tangney, R. B. Capaz, C. D Spataru, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Nano Lett.* **5**, 2268 (2005).
- [84] D. Y. Sun, D. J. Shu, M. Ji, F. Liu, M. Wang, X. G Gong, *Phys. Rev. B* **70**, 165471 (1995).
- [85] M. J. Peters, L. E. McNeil, J. P. Lu, D. Kahn, *Phys. Rev. B* **61**, 5939 (1995).
- [86] P. V. Teredesai, A. K. Sood, S. M. Sharma, S. Karmakar, C. N. R. Rao, *Phys. Stat. Sol. (b)* **223**, 479 (2001).
- [87] O. Gülseren, T. Yildirim, S. Ciraci, Ç. Kiliç, *Phys. Rev. B* **65**, 155410 (2002).
- [88] D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, *Solid State Communications* **116**, 1 (2000).
- [89] R. S. Lee, J. Gavillet, M. L. de la Chapelle, A. Loiseau, J. L. Cochon, D. Pigache, J. Thibault, F. Willaime, *Phys. Rev. B* **64**, 121405 (2001).
- [90] H. Monkhorst, J. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [91] Fazzio, Adalberto; Watari, Kazunori. **Introdução à Teoria de Grupos: com aplicações em moléculas e sólidos**, Editora UFSM, Santa Maria, 1998.
- [92] J. A. Elliott, J. K. W. Sandler, A. H. Windle, R. J. Young, M. S. P. Shaffer, *Phys. Rev. Lett* **62**, 095501 (2004).

Anexo

Artigo publicado em periódico indexado.

- S. Guerini; V. Lemos; P. Piquini; COUTINHO, S. S. *Energetic and eletronic properties of BN nanotube bundle under pressure*. Physica Status Solidi B, Basic Research, v. 244, p. 110-115, 2007.

Trabalho apresentado em congresso internacional.

- S. Guerini; V. Lemos; P. Piquini; COUTINHO, S. S. . *Energetic and eletronic properties of BN nanotube bundle under pressure*. 12-th International Conference on High Pressure, 2006, Barcelona.

Trabalhos apresentados em congressos nacionais.

- COUTINHO, S. S.; S. Guerini; V. Lemos; P. Piquini . Estudo das Propriedades Vibracionais, Estruturais e Eletrônicas dos Bundles de BN sob Pressão Hidrostática. XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2007, São Lourenço-MG. Livro de Resumos, 2007.
- COUTINHO, S. S.; S. Guerini; V. Lemos; P. Piquini . Estudo das Propriedades Estruturais e Eletrônicas dos Bundles de BN sob Pressão Hidrostática. XXIV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2006, Maceió- Alagoas. Livro de Resumos, 2006.
- COUTINHO, S. S.; S. Guerini; V. Lemos; P. Piquini . Estudo das Propriedades Estruturais e Eletrônicas dos Bundles de BN sob Pressão Hidrostática. XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2006, São Lourenço- MG. Livro de Resumos, 2006 . Livro de Resumos, 2006.