

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

**ESTUDOS DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E
ESTRUTURAIS DE NANOESTRUTURAS TUBULARES
COM ESTEQUIOMETRIA $B_xC_yN_z$ SELECIONADAS**

Capão do Leão

Julho 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

**ESTUDOS DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E
ESTRUTURAIS DE NANOESTRUTURAS TUBULARES
COM ESTEQUIOMETRIA $B_xC_yN_z$ SELECIONADAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre em Física, pelo
Programa de Pós-Graduação da Universidade
Federal de Pelotas.

Orientador:
Marcelo Pereira Machado

EDUARDO GARCIA RIBAS

Capão do Leão

Julho 2014

Agradecimentos

Agradeço a todos que fizeram parte da minha formação, em especial:

- ao professor Marcelo, pela paciência na orientação e incentivo para a conclusão desta dissertação;
- os meus pais, Lisarb e Osmy, e minha irmã Thais por todo o apoio, compreensão e carinho, pois sem vocês eu não teria conseguido chegar até aqui;
- minha família por entenderem e apoiarem as minhas decisões, principalmente nos momentos de ausência;
- aos amigos e colegas Alemão, Betinha, Catiane, Dani, Ganso, Lutiene, Maurício, Morena, Tiagão pelos momentos de discussão e de descontração, sem dúvida importantes para a realização deste trabalho;
- a todos os integrantes do grupo GEEN (Grupo de Estrutura Eletrônica de Nanomateriais) da UFPel;
- A CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

O interesse em materiais compostos por boro (B), carbono (C) e nitrogênio (N) tem se intensificado devido ao seu grande potencial de aplicabilidade e também por serem candidatos promissores para o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos em nanoescala. A grande semelhança estrutural entre o grafite e o nitreto de boro hexagonal motivou a síntese das estruturas $B_xC_yN_z$, onde espera-se que as propriedades de tais compostos híbridos sejam intermediárias entre as do grafite semimetálico e as do BN hexagonal semicondutor. Além disso, as propriedades mecânicas destes compostos podem ser similares às daquelas do diamante e BN cúbico, o que permite a perspectiva de novos materiais superduros. Neste trabalho foram investigadas as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas de nanotubos $B_xC_yN_z$ (formados pela conexão intercalada de faixas de C e BN ao longo do eixo do tubo) através de cálculos de primeiros princípios. O objetivo é observar deformações nas estruturas tubulares, ordem de importância de fatores que determinam a estabilidade (diâmetro, número e tipo de ligações químicas e deformação da estrutura) e alterações na estrutura eletrônica dos sistemas estudados. Realizamos cálculos para a estequiometria BC_8N com quiralidade zigzag ((10,0), (20,0), (30,0) e (40,0)) e armchair ((10,10), (20,20), (30,30) e (40,40)). Além disso, para as configurações (10,0) e (10,10), analisamos também as estequiometrias BC_3N , $B_3C_4N_3$ e B_2CN_2 . Observamos que para tubos de menor diâmetro ocorreram maiores deformações, com uma menor distância entre as faixas de carbono, em relação às faixas de boro e nitrogênio. Porém, conforme o aumento do diâmetro do tubo ocorre uma inversão deste comportamento, com a distância entre as faixas de BN menor que a distância para as de C. Pela análise energética observamos que a presença de BN nas estruturas aumenta a estabilidade. Além disso, observou-se que a estabilidade aumenta com o aumento do diâmetro, porém ocorre uma saturação do valor da energia para diâmetros a partir de 40,69 Å para tubos armchair e 31,32 Å para tubos zigzag. Finalmente, o efeito de achatamento nas estruturas de menores diâmetros melhoraram a estabilidade dos nanotubos. A análise eletrônica mostrou que os tubos BC_8N armchair são metálicos, independente do diâmetro, enquanto que os zigzag apresentam, em geral, um pequeno *gap* de energia que varia entre 0,2 eV a 0,4 eV. Analisando os tubos de mesmo diâmetro, temos que o *gap* de energia nas estruturas armchair depende exclusivamente da composição dos mesmos, aumentando com o aumento da concentração de BN nos nanotubos. Já para os zigzag, temos quase um valor constante de 1,2 eV para o *gap* de diferentes estequiometrias, menos para a estequiometria BC_8N que apresentou um *gap* de 0,4 eV.

Palavras-chave: Nanotubos, Boro, Carbono, Nitrogênio, Cálculos de primeiros princípios, Estrutura eletrônica

Abstract

In these days there is a growing scientific interest in boron (B), carbon (C), and nitrogen (N) composites due to their applicability potential to be used as active parts in electronic nanoscale devices. The great structural similarities between graphite and hexagonal boron nitride have motivated the synthesis of $B_xC_yN_z$ structures, with the expectation that the electronic properties of these new materials are intermediate if compared to the isolated compounds. Besides, it is expected that the mechanical properties of these systems are similar to those presented by the superhard cubic C and BN. In these work we have investigated the structural, energetic and electronic properties of $B_xC_yN_z$ nanotubes (formed by the connection of intercalated C and BN stripes along the tubes axis) through first-principles calculations. Our goal is to observe deformations at the tubular structures of the systems, order of importance of stability determining factors (diameter, number and type of chemical bonds, and structure deformation), and alterations at the electronic structure for the studied systems. We have performed calculations for the zigzag (10,0), (20,0), (30,0) e (40,0) and armchair (10,10), (20,20), (30,30) e (40,40) BC_8N stoichiometry. Also, for the (10,0) and (10,10) tubes, we have studied the BC_3N , $B_3C_4N_3$ e B_2CN_2 stoichiometries. It was seen that greater deformation occurred for the tubes with smaller diameters. For this case the distance between opposite C stripes is smaller than the observed for the BN ones. However, with the diameter increasing it was observed a reversion of this behavior, with the BN stripes closer to each other, if compared to the C ones. Through the energetic analysis, it was observed that the increase in the BN concentration contributes to a higher stability. Also, it was seen that the stability increases as the diameter increases, with a saturation for the energy values for tubes armchair with diameters equal or larger than 40,69 Å and zigzag with diameters equal or larger than 31,32 Å. Finally, the deformation effect for smaller tubes contributes to increase the stability of these systems. The electronic analysis showed us that the armchair BC_8N tubes are metallic for all studied diameters, while the zigzag ones presented small energy gaps between 0.2 and 0.4 eV. For the other stoichiometries it was seen that the armchair tubes energy gap depends exclusively of the system composition, increasing with the increasing in the BN concentration. On the other hand, for the zigzag ones it was observed a constant energy gap of 1.2 eV for all studied stoichiometries, except for the BC_8N with a gap of 0.4 eV.

Key-words: Nanotubes, Boron, Carbon, Nitrogen, First-principle calculations, Electronic structure.

Lista de Figuras

1.1	Exemplo de arranjo atômico dos nanotubos $B_xC_yN_z$ examinados. Na figura temos uma célula unitária do nanotubo BC_8N zigzag mostrada de a) frontalmente e b) levemente girada.	14
1.2	Formas em que o carbono se apresenta na natureza. No caso do grafite, podemos observar que o mesmo é formado por folhas de grafeno.	16
1.3	Representação do vetor quiral de uma rede hexagonal. Na figura, podemos ver o vetor translação \vec{T} , o vetor chiral \vec{C}_h e em qual direção ele apontaria se gerasse uma estrutura armchair ou zigzag e os vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2	18
1.4	Exemplos de quiralidades em nanotubos. Da esquerda para a direita, temos os nanotubos a) zigzag, b) armchair e c) quiral.	19
1.5	Nanotubos de carbono de a) parede simples e b) múltiplas paredes.	21
1.6	Representação das diferentes características eletrônicas possíveis de materiais. Em todas as figuras, o elétron é representado por um círculo cinza. Para os isolantes existe uma abertura grande o suficiente entre a banda de valência e a banda de condução (<i>gap</i>) dificultando o salto do elétron entre as bandas. Para os semicondutores existe um <i>gap</i> de energia menor em relação ao dos isolantes, possibilitando uma condução entre as bandas devido algum agente externo. Para o semimetálico as bandas se tocam somente em um ponto, permitindo que os elétrons possam se mover, porém menos do que no metal. E para o metal temos as duas bandas se tocando em diversos pontos, permitindo uma boa condução dos elétrons de uma banda para a outra.	22
1.7	Classificação eletrônica dos nanotubos de carbono. Podemos observar na figura que todos os nanotubos armchair são metálicos, enquanto que os tubos restantes serão semicondutores, exceto os semimetálicos que são encontrados por $(n - m) = 3d$, onde $d = 1, 2, 3 \dots n$	23

2.1	Exemplo do problema físico envolvido nos cálculos. Os núcleos são representados pelas coordenadas de A e B , os vetores posição dados por \vec{R}_A e \vec{R}_B , respectivamente, e os elétrons representados pelas coordenadas i e j , com vetores posições dados por \vec{r}_i e \vec{r}_j , respectivamente. Os vetores posição dos núcleos e elétrons são representados por \vec{r}_{iA} e \vec{r}_{jA} e o vetor posição de um átomo em relação ao outro representado por \vec{R}_{AB}	26
2.2	Esquema autoconsistente das equações de Kohn e Sham.	34
2.3	Exemplo gráfico da aproximação LDA. Esta aproximação considera uma densidade de elétrons constante num espaço formado por um grid igualmente espaçado.	35
2.4	Exemplo do comportamento do operador pseudopotencial e pseudofunção em relação ao comportamento coulombiano de um átomo.	37
2.5	Arranjo geométrico do tubo B_2CN_2 a) armchair (10,10) e e) zigzag (10,0), $B_3C_4N_3$ b) armchair (10,10) e f) zigzag (10,0), BC_3N c) armchair (10,10) e g) zigzag (10,0), e BC_8N d) armchair (10,10) e h) zigzag (10,0). As estruturas estudadas são formadas por 4 faixas, duas de ligações B-N e duas de ligações C-C intercaladas.	45
3.1	Célula unitária do tubo zigzag (10,0) BC_8N com 40 átomos a) antes da otimização e b) após a otimização geométrica. DI representa o diâmetro inicial dos tubos enquanto D_{C-C} e D_{B-N} referem-se ao diâmetro medido entre as faixas opostas de carbono e boro e nitrogênio, respectivamente.	47
3.2	Estruturas BC_8N analisadas. O nanotubo (20,0) é mostrada em a) e d), o nanotubo (30,0) é mostrada em b) e e), e o nanotubo (40,0) é mostrada em c) e f).	48
3.3	Estruturas BC_8N analisadas. O nanotubo (20,20) é mostrado em a) e d), o nanotubo (30,30) é mostrado em b) e e), e o nanotubo (40,40) é mostrado em c) e f).	49
3.4	Estruturas analisadas. O nanotubo (10,0) B_2CN_2 é mostrado em a) e e), o nanotubo (10,0) $B_3C_4N_3$ é mostrado em b) e f), o nanotubo (10,0) BC_3N é mostrado em c) e g), o nanotubo (10,0) BC_8N é mostrado em d) e h), o nanotubo (10,10) B_2CN_2 é mostrado em i) e m), o nanotubo (10,10) $B_3C_4N_3$ é mostrado em j) e n), o nanotubo (10,10) BC_3N é mostrado em k) e o) e o nanotubo (10,10) BC_8N é mostrado em l) e p).	50

3.5	Exemplo de curvatura apresentada pelo tubo BC_8N (40,40). Nesta figura é possível visualizar a diferença dos ângulos entre os átomos 1,2 e 3 (174°); 4,5 e 6 (179°) e 7,8 e 9 (176°).	51
3.6	Célula unitária do tubo BN (40,40). É possível visualizar a curvatura intensa em certos pontos da estrutura, mantendo planas algumas partes de BN.	52
3.7	Tubos a) armchair e b) zigzag. Podemos ver, nos quadros em destaque, a direção das ligações C-C.	53
3.8	Bandas de energia dos nanotubos armchair e zigzag de estequiometria BC_8N . A linha tracejada indica a energia de Fermi.	63
3.9	Bandas de energia dos nanotubos armchair e zigzag de estequiometria C . A linha tracejada indica a energia de Fermi.	64
3.10	Bandas de energia dos nanotubos armchair e zigzag de estequiometria BN . A linha tracejada indica a energia de Fermi.	64
3.11	Bandas de energia dos nanotubos armchair e zigzag de estequiometrias $B_xC_yN_z$ variadas. A linha tracejada indica a energia de Fermi.	65

Lista de Tabelas

- 2.1 Tubos estudados, com suas respectivas estequiometrias, quiralidades, número de átomos de carbono, de boro, de nitrogênio, o total de átomos e seus vetores quirais. 44
- 3.1 Comparação dos diâmetros antes e depois da otimização para compostos BC_8N armchair com diferentes diâmetros iniciais. Da esquerda para direita, temos os vetores quirais dos tubos estudados, a estequiometria, o diâmetro inicial DI , os diâmetros finais D_{B-N} e D_{C-C} e a excentricidade e . A unidade dos valores de diâmetro é dada em Å. 48
- 3.2 Comparação dos diâmetros antes e depois da otimização para compostos BC_8N zigzag com diferentes diâmetros iniciais. Da esquerda para direita, temos os vetores quirais dos tubos estudados, a estequiometria, o diâmetro inicial DI , os diâmetros finais D_{B-N} e D_{C-C} e a excentricidade e . A unidade dos valores de diâmetro é dada em Å. 49
- 3.3 Comparação dos diâmetros antes e depois da otimização para compostos $B_xC_yN_z$ armchair com diferentes diâmetros iniciais. Da esquerda para direita, temos os vetores quirais dos tubos estudados, a estequiometria, o diâmetro inicial DI , os diâmetros finais D_{B-N} e D_{C-C} e a excentricidade e . A unidade dos valores de diâmetro é dada em Å. 52
- 3.4 Comparação dos diâmetros antes e depois da otimização para compostos $B_xC_yN_z$ zigzag com diferentes diâmetros iniciais. Da esquerda para direita, temos os vetores quirais dos tubos estudados, a estequiometria, o diâmetro inicial DI , os diâmetros finais D_{B-N} e D_{C-C} e a excentricidade e . A unidade dos valores de diâmetro é dada em Å. 54
- 3.5 Tabela com as energias de coesão por átomo. Da esquerda para direita, temos a estequiometria e sua respectiva energia de coesão por átomo. Os valores de E_{c_a} são dados em eV. 56

3.6	Tabela com as energias de coesão por átomo e energias de formação por átomo dos tubos $B_xC_yN_z$ armchair. Da esquerda para direita, temos os vetores quirais, a estequiometria, o número de ligações e seus tipos, energia de coesão por átomo (E_{c_a}), energia de formação por átomo (E_{f_a}) e a excentricidade (e).	57
3.7	Tabela com as energias de coesão por átomo e energias de formação por átomo dos tubos $B_xC_yN_z$ zigzag. Da esquerda para direita, temos os vetores quirais, a estequiometria, o número de ligações e seus tipos, energia de coesão por átomo (E_{c_a}), energia de formação por átomo (E_{f_a}) e a excentricidade (e).	58
3.8	Tabela com as energias de coesão por átomo e energias de formação por átomo dos tubos BC_8N armchair. Da esquerda para direita, temos os vetores quirais, a estequiometria, o número de ligações e seus tipos, energia de coesão por átomo (E_{c_a}), energia de formação por átomo (E_{f_a}) e a excentricidade (e).	58
3.9	Tabela com as energias de coesão por átomo e energias de formação por átomo dos tubos BC_8N zigzag. Da esquerda para direita, temos os vetores quirais, a estequiometria, o número de ligações e seus tipos, energia de coesão por átomo (E_{c_a}), energia de formação por átomo (E_{f_a}) e a excentricidade (e).	59
3.10	Valores dos <i>gaps</i> de energia dos nanotubos estudados. O valor do <i>gap</i> é dado em eV.	62

Sumário

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Boro, carbono e nitrogênio	15
1.2	Grafeno	17
1.2.1	Rede hexagonal do grafeno	17
1.2.2	Nanotubos de carbono	20
1.3	Nitreto de boro	21
1.4	Nanotubos de Carbonitreto de Boro	22
2	METODOLOGIA	25
2.1	Fundamentação Teórica	25
2.2	Aproximação Born-Oppenheimer	27
2.3	Modelo de Thomas-Fermi	28
2.4	Teoria do Funcional da Densidade	30
2.4.1	Primeiro teorema de Hohenberg-Kohn	31
2.4.2	Segundo teorema de Hohenberg-Kohn	31
2.5	Equações de Kohn-Sham	31
2.6	Funcional de troca e correlação	34
2.6.1	Aproximação da Densidade Local	34
2.6.2	Aproximação do Gradiente Generalizado	35
2.7	Pseudopotencial	37
2.7.1	Pseudopotenciais de Norma Conservada	37
2.7.2	Pseudopotencial de Troullier-Martins	39

2.8	Função de base	40
2.9	Orbitais atômicos	41
2.10	SIESTA	43
2.11	Estruturas Estudadas	43
3	RESULTADOS	46
3.1	Análise Estrutural	46
3.2	Análise Energética	55
3.3	Análise Eletrônica	62
4	CONCLUSÕES	67
	Referências Bibliográficas	69
	Anexo A – PRIMEIRO TEOREMA DE HOHEMBERG-KOHN	73
	Anexo B – SEGUNDO TEOREMA DE HOHEMBERG-KOHN	75

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é definida por Tahan como a pesquisa da matéria e suas propriedades fundamentais, incluindo seus fenômenos quânticos em uma pequena escala de comprimento (TAHAN, 2007). Um dos pioneiros na nanociência foi Richard Feynman, renomado cientista que recebeu o prêmio Nobel de Física de 1965 por suas contribuições no avanço da teoria quântica. Em sua palestra chamada “Há mais espaço lá embaixo” (*There’s plenty of room at the bottom*) (FEYNMAN, 1960), apresentada para a Sociedade Americana de Física, ele introduziu o conceito de nanotecnologia ao apresentar pela primeira vez suas ideias sobre a possibilidade de manipular e controlar átomos conforme a necessidade, desde que não ocorresse nenhuma violação das leis da Física. De acordo com ele, seria possível criar novas estruturas com propriedades específicas, como *gap* de energia (distância entre o último orbital molecular ocupado e primeiro orbital molecular desocupado) e posições atômicas na estrutura. Feynman não estava equivocado e em 1981 foi publicado por Drexler o primeiro artigo sobre nanotecnologia, chamado “Engenharia molecular: Uma abordagem para o desenvolvimento de recursos gerais para manipulação molecular” (*Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation*) (DREXLER, 1981) falando da possibilidade de reproduzir a atividade biológica celular através da construção de máquinas moleculares. De fato ocorreram avanços significativos a respeito da nanotecnologia devido a instrumentos capazes de manipular estruturas na escala atômica, sendo alguns dos principais o microscópio de varredura por tunelamento (STM) (BINNIG et al., 1982) e o microscópio de força atômica (AFM) (BINNIG et al., 1986).

Outro fator motivador para o aumento das pesquisas em nanotecnologia se deve a existência de formas alotrópicas do carbono (C). A primeira estrutura fechada encontrada experimentalmente foi o fulereno (C_{60}) (KROTO et al., 1985), por Kroto e colaboradores em 1985. Esta descoberta acabou rendendo o prêmio Nobel de Química de 1996 para os autores Kroto, Curl e Smalley. Devido a descoberta desta estrutura, iniciou-se a busca por novas estruturas fechadas de carbono. Outra estrutura encontrada foi o nanotubo de carbono. O pesquisador mais conhecido por encontrar experimentalmente os nanotubos de carbono, através de um processo

de descarga de arco, foi Iijima (IIJIMA et al., 1991), no laboratório da NEC-Japão em 1991. Mesmo sendo Iijima o mais conhecido por este fato, Baker já tinha obtido filamentos de carbono em 1989 (BAKER, 1989).

Baseado na analogia entre a rede hexagonal do grafite e a rede hexagonal do nitreto de boro (BN), proximidade na tabela periódica e mesmo número de elétrons nas ligações B-N (boro-nitrogênio) e C-C (carbono-carbono), a existência de nanotubos de carbono sugeriu a existência de nanotubos de nitreto de boro, previstos em teoria por Rubio e colaboradores (RUBIO et al., 1994) e sintetizados por Chopra e colaboradores (CHOPRA et al., 1995). Com a existência dos dois tipos de nanotubos, foram cogitados estudos de novas estruturas formadas com boro, carbono e nitrogênio, propostos teoricamente (MIYAMOTO et al., 1994) (SEN et al., 1998) e sintetizados (WENG-SIEH et al., 1995) (BLASE et al., 1997) (BLASE et al., 1999) (YU et al., 2000). Estas novas estruturas receberam o nome de nanotubos de carbonitreto de boro ($B_xC_yN_z$), podendo ser usado para a geração de dispositivos de emissão por efeito de campo (BAI et al., 2000b) e emissão de radiação magnética (BAI et al., 2000a).

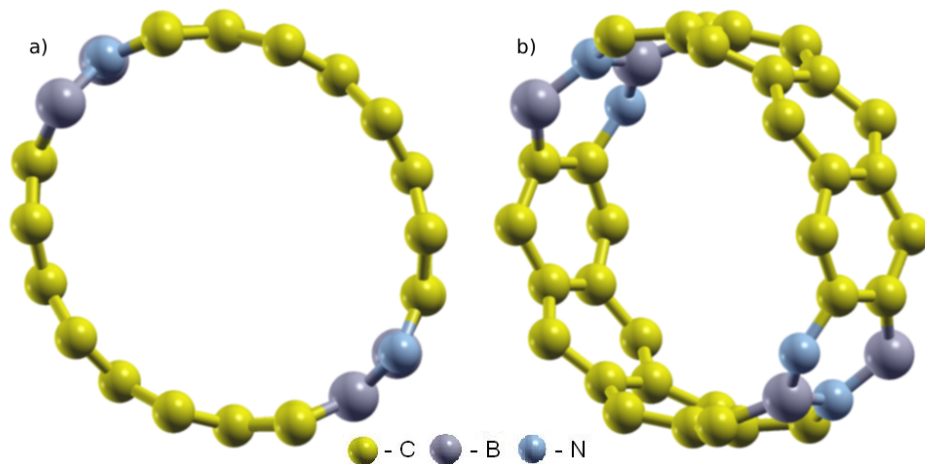


Figura 1.1: Exemplo de arranjo atômico dos nanotubos $B_xC_yN_z$ examinados. Na figura temos uma célula unitária do nanotubo BC_8N zigzag mostrada de a) frontalmente e b) levemente girada.

Neste trabalho estudamos compostos $B_xC_yN_z$ de grandes diâmetros e os comparamos com nanotubos compostos somente por átomos de C e/ou BN (de grandes diâmetros). Estruturas com estequiometrias $B_xC_yN_z$ já foram sintetizadas experimentalmente, tanto com formações de BN e C separadas (ZHANG et al., 1998) como misturadas (WATANABE et al., 1996)(GOLBERG et al., 2002), logo seria possível considerar experimentalmente estruturas formadas por faixas ou ilhas. Pesquisamos compostos que são estruturalmente formados por duas faixas de C e duas faixas de BN intercaladas (semelhantes a da Figura 1.1). Este tipo de estrutura já foi estudado por Machado e colaboradores (MACHADO et al., 2011) e verificou-se que este tipo de

arranjo apresenta deformações para estequiometrias BC_2N , onde as faixas de C se apresentaram mais planas e mais próximas em relação as faixas de BN . Com base principalmente neste trabalho e com o efeito acima citado, estudamos as estruturas $B_xC_yN_z$ pensando em encontrar características e comportamentos interessantes nos nanotubos com o mesmo arranjo. Para isso fizemos dois tipos diferentes de análise:

- Mantivemos a estequiometria BC_8N fixa e variamos o diâmetro dos nanotubos zigzag e armchair, variando por consequência o número de átomos e ligações totais. As configurações utilizadas nesse caso foram as (10,10), (20,20), (30,30) e (40,40) para os armchairs e (10,0), (20,0), (30,0) e (40,0) para os zigzags;
- Mantivemos fixo o diâmetro e o número total de ligações, variando a estequiometria $B_xC_yN_z$. Estudamos as composições BC_3N , $B_3C_4N_3$ e B_2CN_2 nas configurações de (10,10) e (10,0).

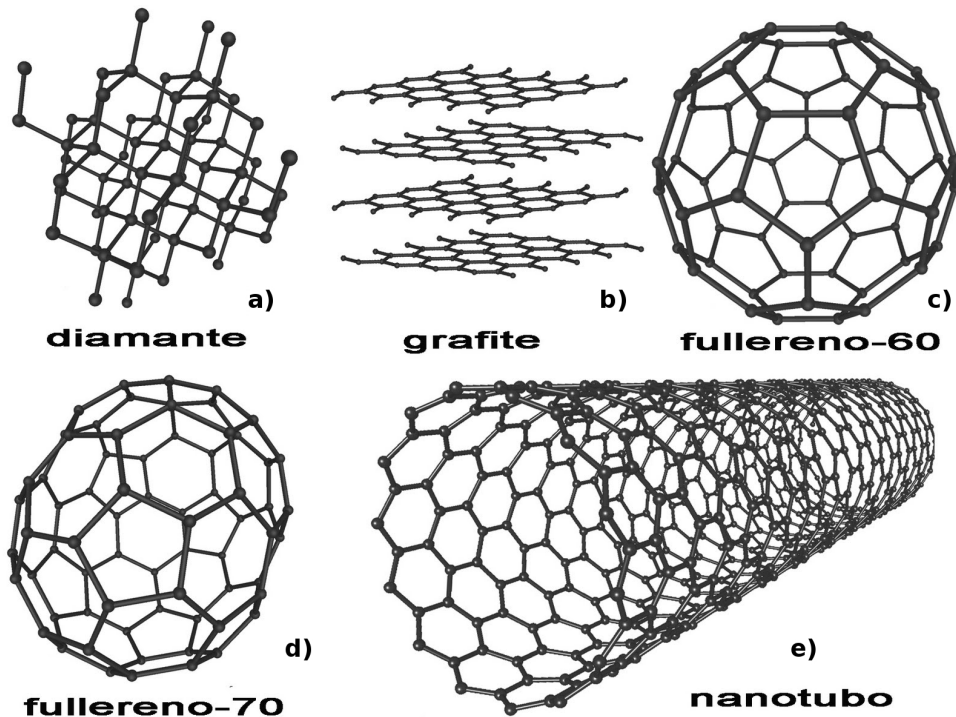
Nossa ideia, com estes dois tipos de análise, é buscar entender se existirá alterações estruturais e examinar a estabilidade e as características eletrônicas de todos os nanotubos $B_xC_yN_z$ escolhidos. As estequiometrias foram escolhidas de modo que as junções entre as faixas fosse a mesma, aumentando ou diminuindo seu tamanho sem alterar suas ligações nas extremidades.

Esta dissertação está dividida em quatro capítulos. No primeiro abordamos a história da nanociência, falando da ordem cronológica da descoberta das nanoestruturas e focalizando nos objetivos em se estudar compostos formados por C, B e N. No segundo capítulo apresentamos a base teórica envolvida em nossos cálculos computacionais, falando sobre os parâmetros utilizados, o código usado para as simulações e as estruturas estudadas. No terceiro capítulo apresentamos os resultados das análises estrutural, energética e eletrônica obtidos para as estruturas propostas. No quarto capítulo finalizamos com as conclusões.

1.1 Boro, carbono e nitrogênio

O boro é um elemento químico pertencente à terceira família da tabela periódica, possuindo número atômico $Z=5$, podendo fazer três ligações covalentes se estabilizando com seis elétrons na sua última camada. Sua distribuição eletrônica é dada por $1s^22s^22p^1$, onde um elétron s é promovido para um orbital p vazio (hibridização). Este elemento não é encontrado livre na natureza, sempre encontrado ligado com outros elementos. Dentre os compostos em que é possível encontrar o boro estão: ácido bórico (H_3BO_3), trióxido de boro (B_2O_3) e o bórax ($Na_2B_4O_7 + 3H_2O$).

Já o carbono é um elemento químico pertencente à quarta família da tabela periódica, possuindo número atômico $Z=6$. Sua distribuição eletrônica é dada por $1s^2 2s^2 2p^2$ sendo os elétrons dos orbitais $2s^2$ e $2p^2$ os responsáveis pelas ligações químicas. O carbono pode se hibridizar em três configurações: sp , sp^2 e sp^3 . Estas hibridizações ocorrem devido ao nível de energia dos orbitais s e p serem muito próximos, o que acaba por formar os orbitais híbridos sp^n . Este elemento é encontrado puro na natureza como também em compostos, sendo considerado como o pilar básico da química orgânica. Com o hidrogênio (H), o carbono forma compostos chamados hidrocarbonetos (CH_2 e CH_4) encontrados em combustíveis fósseis. O C também está presente na respiração de animais (quando respiramos O_2 , expiramos CO_2) e no processo de fotossíntese das plantas (onde CO_2 é absorvido e O_2 é liberado). Na Figura 1.2 temos algumas das diversas formas do carbono encontradas na natureza.



Adaptado de <<http://quimica-dicas.blogspot.com.br/2010/05/alotropia.html>> Acesso em Março 2014.

Figura 1.2: Formas em que o carbono se apresenta na natureza. No caso do grafite, podemos observar que o mesmo é formado por folhas de grafeno.

Entre as formas estão o a) diamante, o b) grafite, o grafeno (formado por apenas um dos planos do grafite), os c) e d) fulerenos e e) nanotubos. Estas formas são possíveis porque o C pode se ligar quimicamente com outros átomos de carbono e devido a hibridizações sp^n em três configurações. Como trabalhamos apenas com nanotubos, discutimos as estruturas do grafeno e dos nanotubos à seguir. O estudo do grafeno é necessário, pois conceitualmente nanotubos de

carbono são pensados como folhas de grafeno enroladas.

O nitrogênio é um elemento químico, pertencente a quinta família da tabela periódica, possuindo número atômico $Z=7$ se estabilizando com seis elétrons na sua camada de valência. Sua distribuição eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^3$. O nitrogênio é encontrado em abundância na atmosfera terrestre em fase gasosa como molécula diatômica de N_2 .

1.2 Grafeno

O grafeno é uma folha plana formada por átomos de carbonos com hibridização do tipo sp^2 . Os orbitais que estão no plano formam as ligações do tipo σ (ligações simples). As ligações do tipo σ são ligações covalentes (ligações fortes) responsáveis pelas fortes propriedades elásticas e mecânicas do grafeno, sendo a rede hexagonal do grafeno originada por esse tipo de ligação. Os orbitais que não estão no plano formam as ligações do tipo π . Os elétrons destes orbitais estão fracamente ligados aos átomos, podendo se deslocar na rede cristalina ou serem excitados para níveis mais altos de energia. Estes elétrons são os mais importantes para a determinação das propriedades eletrônicas e ópticas do grafeno.

1.2.1 Rede hexagonal do grafeno

A rede do grafeno pode ser representada pelos vetores unitários de base da rede hexagonal, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , relacionados ao parâmetro de rede a que pode ser vinculado com a distância de ligação por

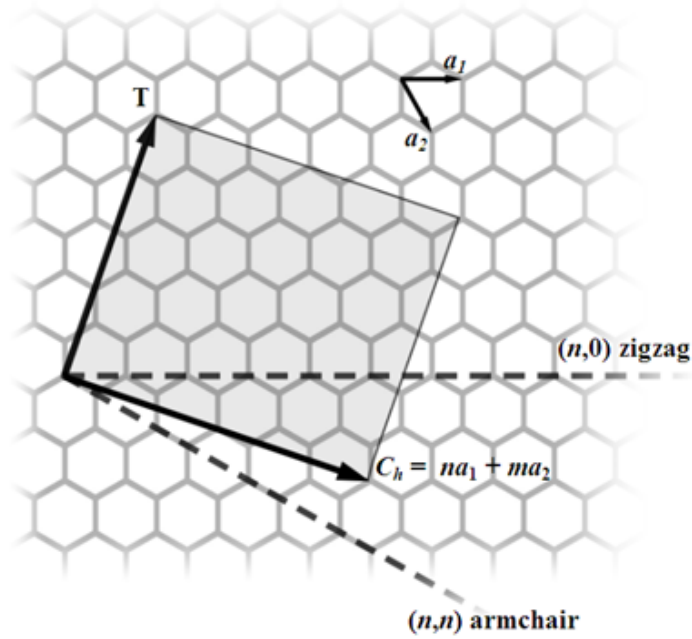
$$a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}a_{C-C} = 2,46 \text{ \AA}, \quad (1.1)$$

onde $a_{C-C} = 1,42 \text{ \AA}$ é o comprimento da ligação entre dois átomos de carbono. O vetor quiral \vec{C}_h define a estrutura da folha de grafeno expressando as posições dos dois sítios

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m), \quad (1.2)$$

onde n e m são números inteiros e assumem valores na forma de $0 \leq m \leq n$. O vetor quiral é representado na Figura 1.3.

Considerando agora esses vetores na rede de um nanotubo, podemos definir a quiralidade a partir do vetor quiral, pois o nanotubo é enrolado de tal forma que os pontos $(0,0)$ e (n,m) da rede hexagonal se encontram. Então, para cada n e m temos um nanotubo diferente. Existem duas configurações de enrolamento possíveis: as que geram nanotubos aquirais e as que geram



Fonte: Retirado de (ODOM et al., 2001).

Figura 1.3: Representação do vetor quiral de uma rede hexagonal. Na figura, podemos ver o vetor translação \vec{T} , o vetor chiral \vec{C}_h e em qual direção ele apontaria se gerasse uma estrutura armchair ou zigzag e os vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 .

nanotubos quirais. Temos dois tipos de tubos aquirais: os zigzag e os armchair. Os zigzag ocorrem quando o ângulo quiral θ , ângulo entre o vetor quiral \vec{C}_h e o vetor \vec{a}_1 , é igual a 0° . Para este caso, o vetor quiral é sempre apresentado na forma $(n,0)$. Já para os nanotubos armchair, $\theta = 30^\circ$, isso implica que $n = m$ e o vetor quiral pode ser escrito como (n,n) ou (m,m) . Já os nanotubos quirais possuem $n \neq m$, exibindo uma simetria espiral ao longo do eixo de simetria e possuindo valor θ entre 0° e 30° . Podemos observar exemplos de quiralidade em nanotubos na Figura 1.4.

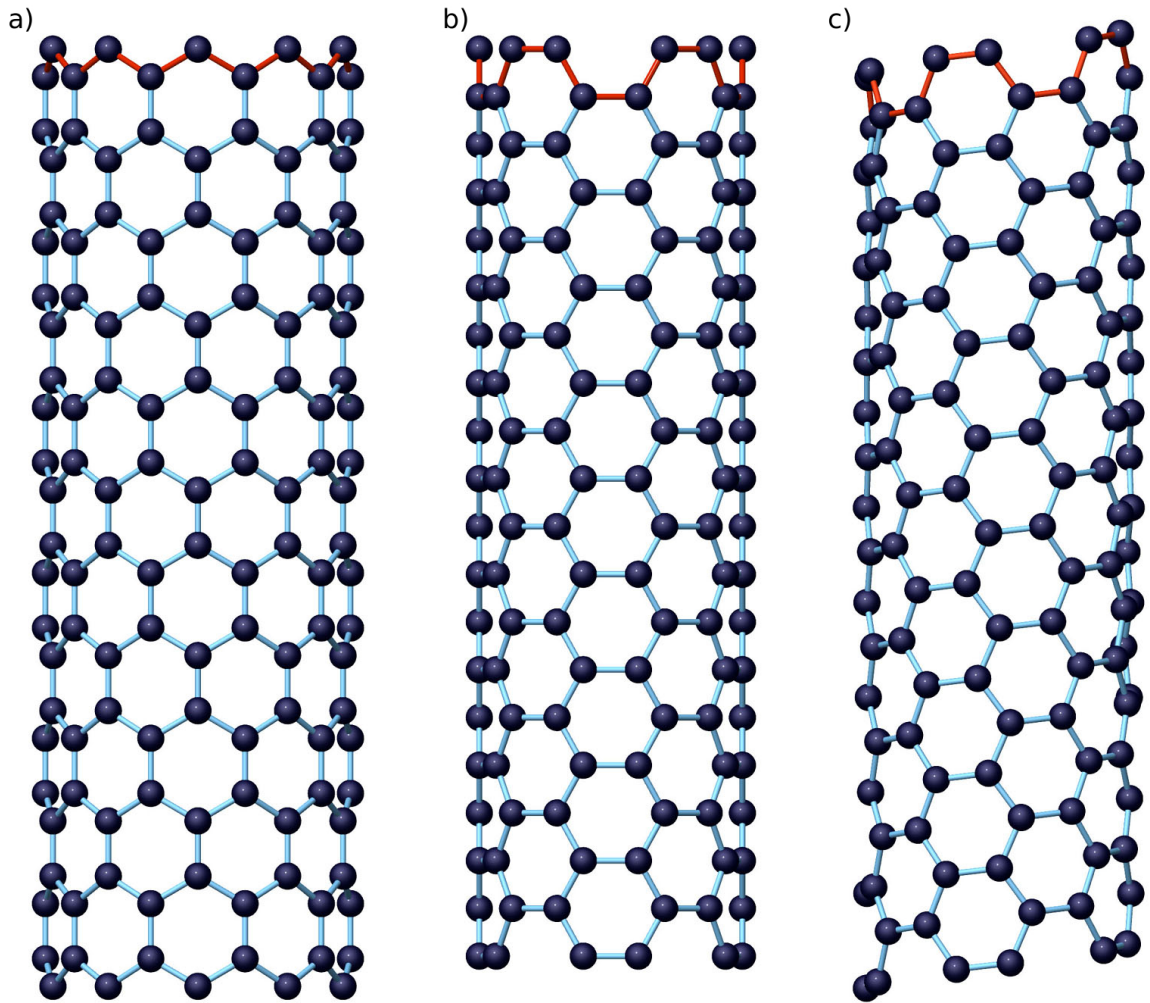
A partir do vetor quiral é possível encontrar o diâmetro do tubo d_t de acordo com a Equação

$$d_t = \frac{|L|}{\pi} = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = a \frac{\sqrt{n^2 + mn + m^2}}{\pi}, \quad (1.3)$$

onde $|L|$ é a medida da circunferência e R é o raio. O ângulo quiral é dado por

$$\cos\theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + mn + m^2}} \quad (1.4)$$

$$\theta = \arccos\left(\frac{2n + m}{2\sqrt{(n^2 + mn + m^2)}}\right), \quad (1.5)$$



Disponível em <<http://surf.nuqe.nagoya-u.ac.jp/gallery/nanotubes/nanotubes-e.html>> Acesso em Março 2014.

Figura 1.4: Exemplos de quiralidades em nanotubos. Da esquerda para a direita, temos os nanotubos a) zigzag, b) armchair e c) quiral.

onde $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$. Outro vetor importante é o vetor translação \vec{T} . Este é perpendicular ao vetor \vec{C}_h , como é possível observar na Figura 1.3. Ele descreve a direção do eixo do nanotubo, seu comprimento, e tem a forma de

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2), \quad (1.6)$$

com $t_1 = \frac{2m+n}{d_R}$ e $t_2 = -\frac{2n+m}{d_R}$. O valor de d_R é igual a $3d$ se $(n-m)$ for um múltiplo de 3, onde d o máximo divisor comum de (n,m) . E d_R é igual a d para os outros casos. Deste modo, é possível determinar o vetor translação como

$$\vec{T} = \frac{\sqrt{3}\vec{C}_h}{d_R}, \quad (1.7)$$

onde o módulo de \vec{T} é o comprimento do tubo. A área da célula unitária da rede do grafeno, ou mesmo de um nanotubo de carbono não enrolado, é dada por

$$|\vec{T} \times \vec{C}_h| = \frac{\sqrt{3}a^2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R}. \quad (1.8)$$

Também podemos determinar o número de hexágonos por célula unitária (N) como

$$N = \frac{|\vec{T} \times \vec{C}_h|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} \quad (1.9)$$

$$N = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R} = \frac{2L^2}{a^2 d_R}. \quad (1.10)$$

Na rede direta, podemos definir o vetor unitário como $\vec{R} = (\vec{a}_1, \vec{a}_2)$ em coordenadas cartesianas x e y, com

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right)a, \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right)a. \quad (1.11)$$

Para o espaço recíproco, teremos dois vetores da rede recíproca, um ao longo da circunferência (\vec{k}_1) e outro ao longo do eixo do tubo (\vec{k}_2). Estes vetores podem ser obtidos através da seguinte relação

$$\vec{R}_i \cdot \vec{k}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (1.12)$$

com \vec{R}_i são vetores da rede direta. Os vetores \vec{k}_1 e \vec{k}_2 podem ser escritos como

$$\vec{k}_1 = \frac{1}{N}(-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2), \quad \vec{k}_2 = \frac{1}{N}(m \vec{b}_1 + n \vec{b}_2) \quad (1.13)$$

onde \vec{b}_1 e \vec{b}_2 podem ser escritos como

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, 1\right) \frac{2\pi}{a}, \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -1\right) \frac{2\pi}{a}. \quad (1.14)$$

1.2.2 Nanotubos de carbono

Nanotubos de carbono podem ser definidos como uma folha de grafeno enrolada, formando um cilindro oco. Este é um dos materiais mais fortes e resistentes que podem ser encontrados na natureza, isto devido a sua geometria hexagonal formada por fortes ligações C-C. Existem dois tipos de nanotubos de carbono em relação às suas paredes, um conhecido como nanotubos de carbono de parede única (*single walled carbon nanotubes-SWCNTs*) e o outro como nanotubos

de carbono de múltiplas paredes (*multi walled carbon nanotubes*-MWCNTs), sendo este último composto por vários tubos de parede simples e de diferentes diâmetros uns dentro dos outros. Podemos ver um exemplo destes tubos na Figura 1.5. Os nanotubos de carbono apresentam

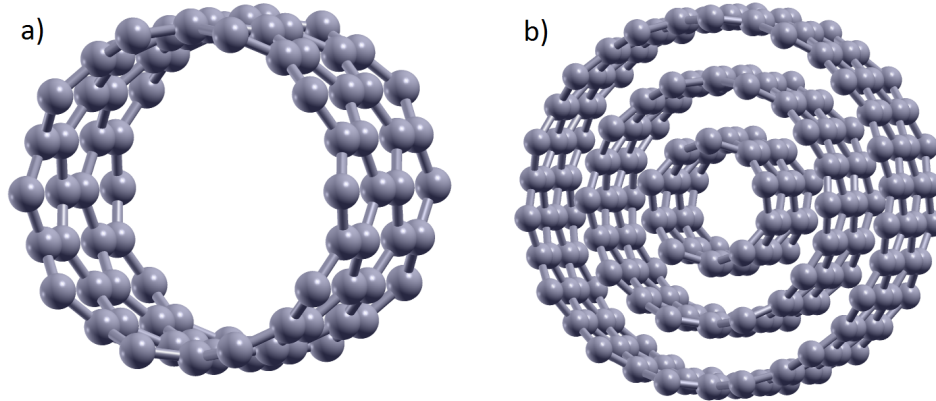


Figura 1.5: Nanotubos de carbono de a) parede simples e b) múltiplas paredes.

características eletrônicas interessantes, pois dependendo da maneira com que são enrolados e do diâmetro ocorre uma variação no seu *gap*, podendo ele ser metálico, semimetálico ou semicondutor (SAITO et al., 1998) (HARRIS; HARRIS, 2001) (EBBESEN et al., 1996). Na Figura 1.6 temos o comportamento das bandas eletrônicas para as diversas características eletrônicas.

É possível identificar a característica eletrônica a partir do vetor quiral dos nanotubos. Todos os nanotubos armchair ($n = m$) são metálicos. Quando $(n - m)$ for um múltiplo de 3, o nanotubo será um semimetálico. Já para os demais casos não citados anteriormente, os nanotubos apresentam um comportamento semicondutor. É possível observar esta relação na Figura 1.7.

1.3 Nitreto de boro

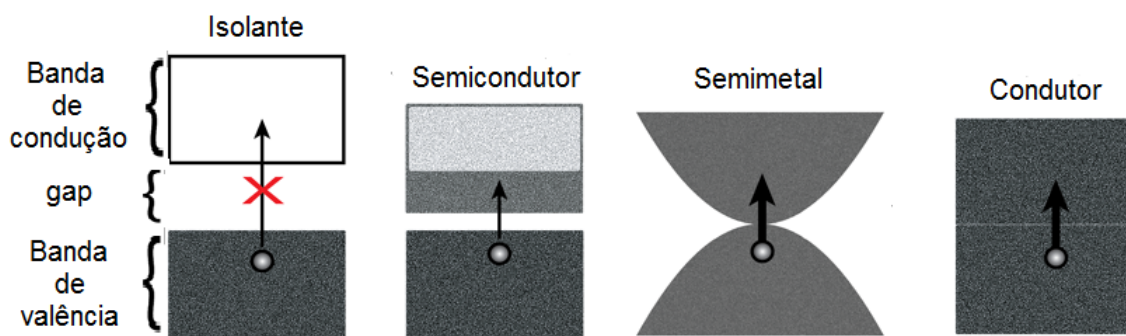
O nitreto de boro (BN) não é um composto encontrado na natureza, porém pode ser sintetizado. Dentre suas estruturas cristalinas estão a cúbica, wurtzita, romboédrica e a hexagonal, onde as duas primeiras apresentam hibridização sp^3 e as duas últimas hibridização sp^2 . Para este trabalho, vamos nos deter na fase hexagonal, pois esta fase apresenta semelhanças com o grafeno, entre elas a estrutura cristalina hexagonal, o mesmo número de elétrons das ligações B-N e C-C, proximidade entre o tamanho e a eletronegatividade.

Quando enrolamos uma folha de nitreto de boro hexagonal, conseguimos encontrar uma estrutura semelhante a dos nanotubos de carbono, formando assim nanotubos de nitreto de boro.

Os nanotubos de BN possuem características únicas, como alta estabilidade química, resistência à oxidação, grande flexibilidade, o que permite sua utilização em lasers ultravioletas (WATANABE et al., 2004), dispositivos de emissão de campo (SUGINO et al., 2002), absorvedores de gás (LIU et al., 1999). Diferente dos nanotubos de carbono, os nanotubos de BN apresentam sempre um largo *gap* não dependente da sua quiralidade, o que foi comprovado experimentalmente (CZERW et al., 2003) (FUENTES et al., 2003) a variação de *gap* de 4 a 5 eV. Cálculos *ab initio* anteriores aos trabalhos experimentais, utilizando a aproximação LDA, haviam mostrado que nanotubos de BN apresentam um comportamento semicondutor com *gap* de 5,5 eV (BLASE et al., 1994) devido a ionicidade da rede hexagonal do BN.

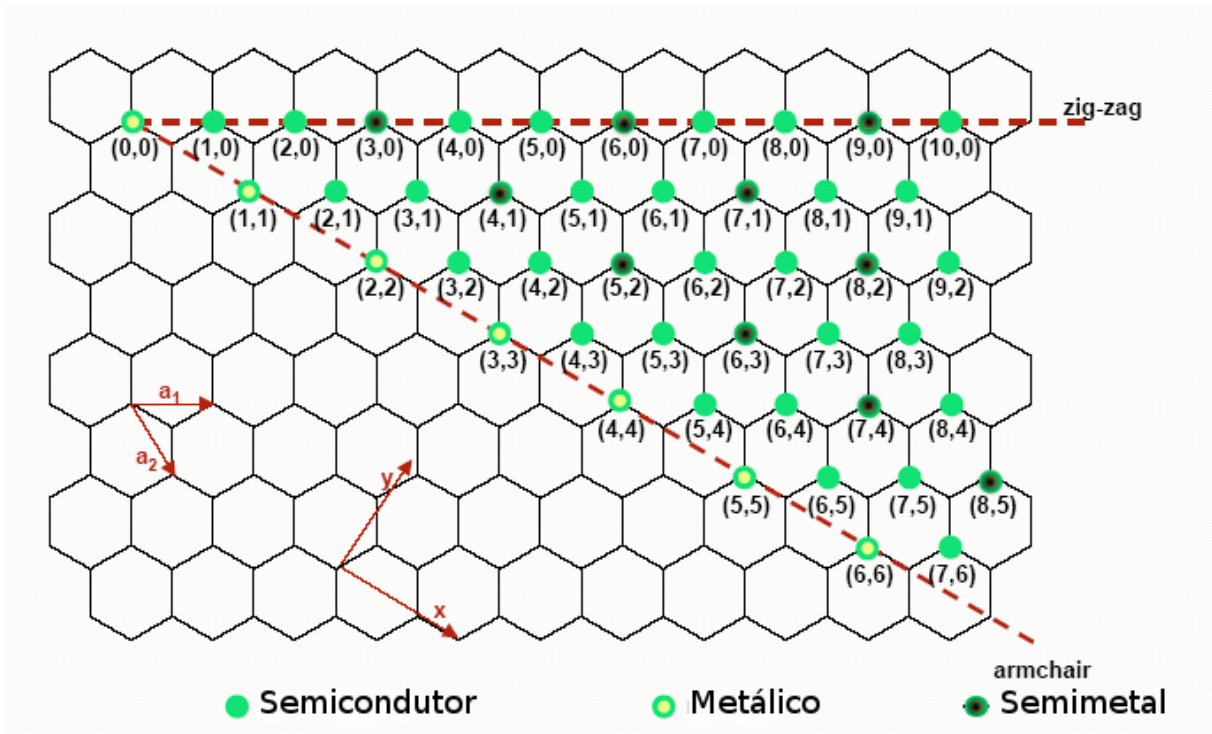
1.4 Nanotubos de Carbonitreto de Boro

Devido a grande semelhança estrutural entre os nanotubos de C e BN, há uma grande motivação em pesquisas de novos materiais que contenham esses três tipos atômicos. A ideia é conseguir controlar as características eletrônicas de novos materiais, dependendo unicamente da estequiometria. Essa é a principal vantagem, pois tubos de C têm suas características



Disponível em <<http://www.newswise.com/articles/topological-matter-in-optical-lattices>> Acesso em Maio 2014.

Figura 1.6: Representação das diferentes características eletrônicas possíveis de materiais. Em todas as figuras, o elétron é representado por um círculo cinza. Para os isolantes existe uma abertura grande o suficiente entre a banda de valência e a banda de condução (*gap*) dificultando o salto do elétron entre as bandas. Para os semicondutores existe um *gap* de energia menor em relação ao dos isolantes, possibilitando uma condução entre as bandas devido algum agente externo. Para o semimetálico as bandas se tocam somente em um ponto, permitindo que os elétrons possam se mover, porém menos do que no metal. E para o metal temos as duas bandas se tocando em diversos pontos, permitindo uma boa condução dos elétrons de uma banda para a outra.



Fonte: Adaptado de (CARVALHO, 2004).

Figura 1.7: Classificação eletrônica dos nanotubos de carbono. Podemos observar na figura que todos os nanotubos armchair são metálicos, enquanto que os tubos restantes serão semicondutores, exceto os semimetálicos que são encontrados por $(n - m) = 3d$, onde $d = 1, 2, 3, \dots, n$.

eletrônicas dependendo do diâmetro e da quiralidade (onde estes dois fatores são difíceis de serem controladas experimentalmente), enquanto que nanotubos de BN sempre apresentam uma característica semicondutora. Além disso, espera-se que estes novos compostos tenham características mecânicas semelhantes ao dos nanotubos de carbono, que possui módulo de Young de 1,33 TPa (KRISHNAN et al., 1998) e dos nanotubos de nitreto de boro, que possui módulo de Young de 1,18 TPa (CHOPRA et al., 1998). Estes módulos de Young são medidos nos nanotubos através da compressão e tração das estruturas na direção de crescimento do tubo, observando as deformações geradas nas mesmas.

Misturando um tipo de estrutura com a outra obtemos os nanotubos de carbonitreto de boro ($B_xC_yN_z$). Podemos citar alguns exemplos de pesquisas na área como, por exemplo, o artigo de Barbosa e colaboradores que realizaram cálculos de primeiros princípios de defeitos em estruturas planas de BC_2N (BARBOSA et al., 2010), onde os autores constataram que defeitos em monocamadas de BC_2N são menos prejudiciais energeticamente do que defeitos em monocamadas de C e de BN. Outro artigo de Azevedo e colaboradores, sobre características eletrônicas e estruturais de nanotubos $B_xC_yN_z$ (AZEVEDO et al., 2006), a estabilidade é afetada pela es-

tequimetria, estrutura atômica e diâmetro do tubo. O de Ahmad mostrando a influência de dopar nanotubos de múltiplas paredes de BN com C, fazendo estes tubos passarem de um *gap* de 5,5 eV para um *gap* de 4,6 eV (AHMAD et al., 2013). O de Lin dopando planos de grafeno com BN para aumentar o *gap* de energia gerando novos materiais úteis para a optoeletrônica (LIN et al., 2012). Outro trabalho utilizando DFT aborda sobre nanoestruturas BC_2N (tanto planos como tubos) apresentando absorção de flúor, o que gerou propriedades aceitadoras ou profundos níveis eletrônicos no *gap* (BARBOSA; BAIERLE, 2014).

Outra pesquisa interessante é a de Carvalho (CARVALHO et al., 2014), onde o autor considera faixas de C em nanotubos BN, comparando diferentes ângulos helicoidais de enrolamento das faixas de C e observando efeitos oscilantes na variação do *gap*. Também existem estudos experimentais de Bai e colaboradores (BAI et al., 2000a) sobre a fotoluminescência azul-violeta de nanofibras BCN com defeitos em temperatura ambiente, o que sugere uma interessante emissão de luz azul e violeta para uma aplicação futura na optoeletrônica. Além destes, o estudo de estruturas BC_2N com diferentes configurações de arranjos atômicos realizadas por Gonçalves e colaboradores (GONÇALVES et al., 2013), onde as configurações de maior estabilidade estão relacionadas com a configuração de BN cercado por átomos de C, sendo as nanofitas armchair mais estáveis e não apresentando magnetização. Há o trabalho de Matos e colaboradores (MATOS et al., 2009) que realizaram cálculos de primeiros princípios de nanoestruturas BCN, onde constataram que a energia de formação diminui quando se aumenta o diâmetro e o número de ligações C-C e B-N. Também existe o trabalho de Azevedo (AZEVEDO; KASCHNY, 2013) sobre o efeito de nanodomínios de BN sobre a estabilidade e propriedades eletrônicas de nanotubos de carbono armchair e zigzag. Neste trabalho os autores chegam a conclusão que a razão entre B e N mais igualitários geram resultados mais estáveis. Estequiometrias $B_xC_yN_z$ já foram sintetizadas experimentalmente, tanto com formações de BN e C separadas em um nanocabo coaxial (ZHANG et al., 1998) como misturadas (WATANABE et al., 1996)(GOLBERG et al., 2002).

Como podemos observar nos trabalhos citados acima, existe uma grande quantidade de pesquisas sobre os compostos $B_xC_yN_z$ e suas possíveis aplicações. No entanto, pesquisas envolvendo tubos com grandes diâmetros (maiores que 15 Å), que podem ter aplicações como encapsulantes para outros materiais em escala nanométrica, são raras. Pretendemos, com este trabalho, colaborar com as pesquisas nesta área, buscando novos resultados no que se refere a propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas para nanotubos $B_xC_yN_z$ de grandes diâmetros. Nossa ideia é que estes novos materiais possam servir de base para a criação de dispositivos eletrônicos em escala nanométrica com variação das propriedades eletrônicas e energéticas controladas.

2 METODOLOGIA

2.1 Fundamentação Teórica

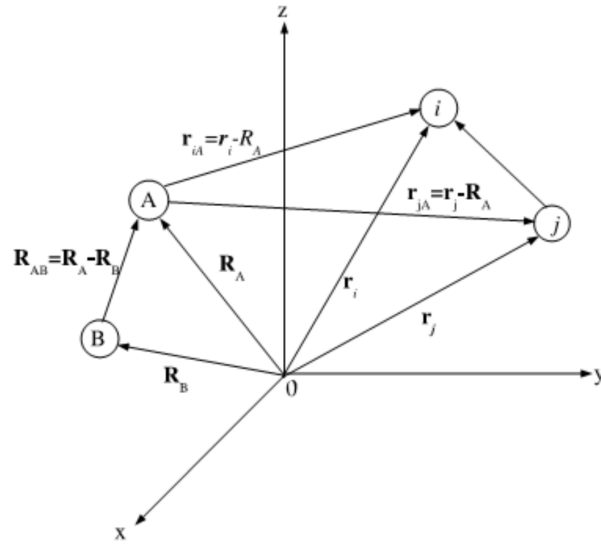
O sistema físico abordado nesse trabalho constitui um problema de muitos corpos. Por se tratar de um problema quântico, devemos resolver a equação de Schrödinger para este sistema e obter uma função de onda solução, gerando assim os autovalores e autovetores do problema. A função é utilizada para descrever partículas de sistemas microscópios que obedecem as leis de algum sistema ondulatório, e não de acordo com as leis de movimento de Newton para macropartículas. A maneira utilizada para representar sistemas ondulatórios é a função de onda $\Phi(\vec{r}, \vec{R}; t)$, onde \vec{r} representa a posição de todos os elétrons do sistema quântico, \vec{R} representa a posição de todos os núcleos do sistema e t é a representação do tempo. Como estados estacionários não dependem do tempo, a parte temporal da função de onda acaba sendo desconsiderada, e podemos escrever a função de onda com dependência apenas nas coordenadas espaciais. Então, a equação de Schrödinger independente do tempo e não relativística para um sistema de muitas partículas, composto por N elétrons e M núcleos pode ser escrita como

$$\hat{H}\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Phi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.1)$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano total não relativístico, $\Phi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda de estado do sistema e $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ e $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. Podemos observar, na Figura 2.1, um exemplo do problema físico abordado, onde temos um sistema formado pelos núcleos (representados pelas letras A e B) e elétrons (representados pelas letras i e j). Vemos que o sistema pode ser representado por um sistema de coordenadas referencial qualquer, desde que sejam consideradas todas as interações e energias dos elétrons e dos núcleos entre si.

O Hamiltoniano para o problema é dado por

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.2)$$



Fonte: Adaptado de (FREITAS, 2010).

Figura 2.1: Exemplo do problema físico envolvido nos cálculos. Os núcleos são representados pelas coordenadas de A e B , os vetores posição dados por \vec{R}_A e \vec{R}_B , respectivamente, e os elétrons representados pelas coordenadas i e j , com vetores posições dados por \vec{r}_i e \vec{r}_j , respectivamente. Os vetores posição dos núcleos e elétrons são representados por \vec{r}_{iA} e \vec{r}_{jA} e o vetor posição de um átomo em relação ao outro representado por \vec{R}_{AB} .

com

$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{p_A^2}{M_A} \quad (2.3)$$

sendo a energia cinética dos núcleos, onde p_A é o momento linear e M_A é a massa dos núcleos,

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M p_i^2 \quad (2.4)$$

a energia cinética dos elétrons, onde p_i é o momento linear dos elétrons,

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.5)$$

a energia de interação núcleo-núcleo, onde Z_A e Z_B são os números atômicos,

$$\hat{V}_{eN} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (2.6)$$

a energia de interação elétron-núcleo e

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j<i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.7)$$

a energia de interação elétron-elétron. Para descrever todos os termos de energia citados acima, utilizamos unidades atômicas, onde a unidade de comprimento é o bohr (1 bohr = 0,529177 Å), a unidade de energia é o Hartree (1 Hartree = 2 Rydberg, onde -1 Rydberg é a energia do estado fundamental do átomo de hidrogênio), $4\pi\epsilon_0 = 1$ e $|e| = m_0 = 1$.

Como existe apenas solução exata da equação de Schrödinger para sistemas simples como átomos de um elétron (H , He^+ , Li^{++}) e o oscilador harmônico quântico, temos que utilizar um formalismo capaz de adequar a equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos, fazendo assim aproximações, as quais serão introduzidas e discutidas a seguir.

2.2 Aproximação Born-Oppenheimer

A primeira aproximação considerada é a de Born-Oppenheimer. Baseando-se no fato dos elétrons possuírem massa muito menor que os núcleos, se adequando quase que instantaneamente a qualquer disposição nuclear, podemos desconsiderar a energia cinética dos núcleos. Logo os núcleos são considerados fixos em suas posições de equilíbrio. Na prática, a função de onda do sistema acaba desacoplando a função de onda de muitos corpos como um produto de duas funções de onda, na forma de

$$\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi(\vec{r}, \vec{R})\phi(\vec{R}). \quad (2.8)$$

onde $\Phi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda para todos os elétrons e núcleos, $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ a função de onda apenas para os elétrons e $\phi(\vec{R})$ a função de onda apenas para os núcleos.

Utilizando esta aproximação, a função de onda eletrônica $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ dependerá apenas dos parâmetros das coordenadas dos elétrons, pois a energia de repulsão entre os núcleos \hat{V}_{NN} se torna uma constante e a energia cinética dos núcleos pode ser desprezada. Deste modo, o Hamiltoniano para o sistema será dado pelo hamiltoniano eletrônico

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}), \quad (2.9)$$

onde a equação acima é chamada hamiltoniana eletrônica, e a equação de Schrödinger para o sistema pode ser reescrita como

$$\hat{H}_{el}\Psi(\vec{r}) = (\hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}))\Psi(\vec{r}) = E_{el}\Psi(\vec{r}). \quad (2.10)$$

A equação 2.10 trata o problema quântico de muitos corpos em um problema de estrutura eletrônica, que pode ser resolvido por vários métodos, como Hartree-Fock e a Teoria do funcional da densidade. Neste trabalho utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade para resolver o hamiltoniano eletrônico das estruturas que estudamos, visto ser a metodologia mais empregada atualmente no cálculo de estrutura eletrônica.

2.3 Modelo de Thomas-Fermi

Antes de falarmos de DFT é importante falarmos sobre o modelo de Thomas-Fermi, que foi decisivo para a formulação de Hohenberg e Kohn. Os primeiros trabalhos independentes foram publicados por Thomas (THOMAS, 1927) e Fermi (FERMI, 1928), originando a formulação conhecida como modelo de Thomas-Fermi (TF). O trabalho de Thomas era baseado em quatro hipóteses:

- Correção relativísticas são desprezíveis;
- no átomo há um campo efetivo dado por um potencial v , dependendo somente da distância r ao núcleo de carga nuclear Ze , tal que

$$\begin{cases} v \rightarrow 0 & \text{quando } r \rightarrow \infty; \\ vr \rightarrow Ze & \text{quando } r \rightarrow 0. \end{cases}$$

- os elétrons estão distribuídos uniformemente num espaço de fase de dimensão seis. Cada par de elétrons ocupa um volume de h^3 , sendo h a constante de Planck;
- o potencial v é determinado só pelas cargas nucleares e sua distribuição eletrônica.

Considerando que o gás de elétrons está em uma caixa cúbica de lado L e volume $V = L^3$, a solução para a equação de Schrödinger para ondas planas será dada por

$$\phi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad (2.11)$$

com energia

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (2.12)$$

Impondo a condição de contorno

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1, \quad (2.13)$$

conseguimos obter $k_x = \frac{n_x 2\pi}{L}$, $k_y = \frac{n_y 2\pi}{L}$, $k_z = \frac{n_z 2\pi}{L}$, onde n_x , n_y e n_z são números inteiros. Então os vetores de onda permitidos são aqueles que no espaço dos \vec{k} são múltiplos de $\frac{2\pi}{L}$. Cada ponto \vec{k} ocupa um volume $(\frac{2\pi}{L})^3$, ou seja

$$\Omega_k = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3, \quad (2.14)$$

onde Ω_k representa o volume ocupado por cada ponto \vec{k} . O volume total será dado por uma esfera de raio k_F , isto é

$$\Omega_T = \frac{4}{3}\pi k_F^3. \quad (2.15)$$

Logo, podemos encontrar o número total de elétrons N , considerando que cada estado \vec{k} tenha elétrons com spin α e β . Deste modo,

$$N = 2 \frac{\Omega_T}{\Omega_k} = \frac{k_F^3 V}{3\pi^2}. \quad (2.16)$$

Também conseguimos encontrar a densidade eletrônica fazendo

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}. \quad (2.17)$$

A energia para o sistema pode ser escrita como um funcional da densidade ρ como

$$E_{TF}[\rho] = T_{TF}[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.18)$$

$$E_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/2}(\vec{r}) d\vec{r} + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.19)$$

onde $C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}$ (onde C_F é a constante de Fermi), $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, $v(\vec{r}) = -\frac{Z}{r}$. O primeiro termo da Equação (2.19) é a energia cinética de um sistema não interagente, o segundo a interação entre os elétrons e um potencial externo devido aos núcleos e o terceiro a interação entre os elétrons.

Logo, podemos reescrever a energia como

$$E_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/2}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (2.20)$$

A equação 2.20 é chamada de *energia de Thomas-Fermi* de um átomo. O primeiro termo da esquerda representa a energia cinética de um gás homogêneo não interagente, o segundo termo a energia potencial clássica devido a interação dos elétrons e ao campo externo (campo

devido aos potenciais nucleares) e o último engloba as interações repulsivas entre os elétrons do sistema. Para conseguirmos obter a densidade do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$, devemos minimizar $E_{TF}[\rho(\vec{r})]$ em relação às funções de $\rho_0(\vec{r})$ possíveis, isto é, por variações na função $\rho_0(\vec{r})$, sujeito a condição fixa

$$N = N[\rho] = \int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (2.21)$$

A minimização da energia é feita através da seguinte condição

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})} \{E[\rho] - \mu_{TF}(\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} - N)\} = 0 \quad (2.22)$$

onde

$$\mu_{TF} = \frac{\delta E[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} = \frac{5}{3} C_F (\rho(\vec{r}))^{2/3} - \phi(\vec{r}), \quad (2.23)$$

com

$$\phi(\vec{r}) = \frac{Z}{r} - \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3(\vec{r}_2). \quad (2.24)$$

A equação 2.23 pode ser resolvida em conjunto com a condição 2.21, resultando na densidade eletrônica que pode ser inserida em 2.20 para gerar a energia total. Este modelo é a base da Teoria do Funcional da Densidade.

2.4 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (HOHENBERG et al., 1964) (KOHN et al., 1965) é um método variacional utilizado para solucionar problemas eletrônicos, podendo ser aplicado em átomos, moléculas e sólidos. A densidade eletrônica é o principal parâmetro utilizado nos cálculos de DFT, constituindo uma alternativa aos métodos tradicionais da física quântica, expressos essencialmente por funções de onda eletrônica, como é o caso do método de Hartree-Fock (HARTREE, 1928) (SLATER, 1930) (FOCK, 1930), onde a função de onda do sistema de N corpos é tratado como N problemas de um corpo. A vantagem da função da densidade em relação aos outros métodos é somente depender de 3 variáveis e não de $3n$ como na função de onda (não levando em consideração o spin), onde n é o número de elétrons. Nos trabalhos de Hohenberg e Kohn em 1964 os autores provaram dois teoremas fundamentais da DFT, enquanto Kohn e Sham em 1965 mostraram uma maneira de resolver o problema quântico de muitos corpos através das equações de Kohn-Sham.

2.4.1 Primeiro teorema de Hohenberg-Kohn

O primeiro teorema afirma que “o potencial externo $v(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ ”. Logo isso pode ser equacionado por

$$v(\vec{r}) = v[\rho(\vec{r})]. \quad (2.25)$$

No Anexo A temos a demonstração deste teorema, que acaba resultando em

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0, \quad (2.26)$$

onde esta equação é uma contradição. Dois potenciais externos v'_{ext} e v_{ext} não podem gerar a mesma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Então, o primeiro teorema nos garante que o potencial externo é um funcional que depende unicamente de $\rho(\vec{r})$. Logo, todas as propriedades fundamentais de um sistema podem ser calculados à partir da densidade eletrônica do estado fundamental. Pelo segundo teorema de Hohenberg e Kohn, garantimos que a densidade utilizada realmente seja a do estado fundamental.

2.4.2 Segundo teorema de Hohenberg-Kohn

O segundo teorema afirma que “a energia do estado fundamental $E_0[\rho_0]$ é mínima para a densidade eletrônica fundamental ρ exata”, ou seja, para qualquer $E[\rho]$, teremos que $E_0[\rho_0] \leq E[\rho]$.

A demonstração para este teorema é mostrada no Anexo B. O resultado é dado por

$$E[\rho_0] < E[\rho] \quad (2.27)$$

Portanto, podemos concluir da Equação 2.27 que qualquer energia $E[\rho]$ calculada para qualquer densidade ρ que não seja a densidade do estado fundamental sempre será maior que a energia do estado fundamental. Dessa maneira, a energia total é um funcional único da densidade eletrônica. Agora, iremos descrever o método de resolver o problema eletrônico: as equações de Kohn-Sham.

2.5 Equações de Kohn-Sham

Pelos teoremas de Hohenberg e Kohn, cada elétron se move em algum potencial efetivo v_{ef} , onde este é gerado pelos outros elétrons e pelos núcleos. Para a teoria do funcional da

densidade, a energia cinética é escrita em duas partes

$$\hat{T}[\rho] = \hat{T}_s[\rho] + \hat{T}_c[\rho], \quad (2.28)$$

onde $\hat{T}_s[\rho]$ é a soma das energias cinéticas de todos os elétrons efetivos não interagentes em um potencial efetivo, e $\hat{T}_c[\rho]$ é a componente da correlação dinâmica. A energia potencial acaba sendo dividida em três partes: a parte de potencial coulombiana (chamada de potencial de Hartree) V_H , o segundo um termo de troca V_x e o terceiro um termo de correlação eletrônica V_c . Podemos equacionar esta energia como

$$\hat{V}[\rho] = \hat{V}_H[\rho] + \hat{V}_x[\rho] + \hat{V}_c[\rho]. \quad (2.29)$$

A energia total pode ser escrita como

$$\hat{E}[\rho] = \hat{T}_s[\rho] + \hat{V}_H[\rho] + \hat{E}_{XC}[\rho] + \hat{V}_{ext}[\rho] \quad (2.30)$$

onde $\hat{V}_{ext}[\rho]$ é o potencial devido ao núcleo e aos elétrons internos e E_{XC} a energia de troca e correlação dada por

$$\hat{E}_{XC}[\rho] = \hat{T}_c[\rho] + \hat{V}_c[\rho] + \hat{V}_x[\rho] \quad (2.31)$$

e o potencial externo dado por

$$\hat{V}_{ext}[\rho] = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d^3r. \quad (2.32)$$

Toda a informação sobre troca e correlação eletrônica é colocado no termo E_{XC} como energia de troca e correlação. Este termo engloba a porção da energia cinética necessária para corrigir a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes para obter a verdadeira energia cinética de um sistema interagente, e a correção para a auto-interação (introduzida pelo potencial clássico de Coulomb). Logo, a energia total pode ser reescrita como

$$E[\rho] = \hat{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}d^3\vec{r}' + E_{XC}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d^3r. \quad (2.33)$$

Agora, precisamos minimizar a energia em relação a $\rho(\vec{r})$. Então, usando

$$\delta(E[\rho] - \mu \int [\rho(\vec{r})d^3\vec{r} - N]) = 0, \quad (2.34)$$

obtemos

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left(\frac{\delta T_S}{\delta\rho} + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + v_{XC} - \mu \right) d^3\vec{r} = 0, \quad (2.35)$$

com v_{XC} o potencial de troca e correlação dado por

$$v_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta\rho}, \quad (2.36)$$

com a energia cinética T_S dada por

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3\vec{r}, \quad (2.37)$$

e a densidade de carga escrita como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.38)$$

A condição para a equação 2.34, que satisfaz 2.38, é dada por

$$N = \int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (2.39)$$

Conseguimos resolver a equação de Schrödinger de uma partícula

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + v^{KS}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.40)$$

onde ε_i são os autovalores de Khon e Sham e $\psi_i(\vec{r})$ os orbitais de Khon e Sham. O potencial de Khon e Sham v^{KS} é dado por

$$v^{KS} = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + v_{XC}[\rho]. \quad (2.41)$$

As equações 2.38, 2.40 e 2.41 são chamadas de equações de Kohn-Sham, devendo ser resolvidas através de um cálculo autoconsistente. A partir da convergência dos cálculos, conseguimos encontrar a densidade para o estado fundamental ρ_0 . O esquema de autoconsistência é mostrado na Figura 2.2. Inicialmente, é proposta uma densidade ρ^l , que gera um potencial v^{KS} . Usando este potencial, resolvemos a equação de Kohn-Sham e encontramos orbitais ψ_i^l , que geram nova densidade eletrônica ρ^{l+1} . Caso essa nova densidade e a densidade eletrônica proposta inicialmente estejam dentro do fator de convergência, então esta densidade eletrônica será a densidade do estado fundamental. Caso isso não ocorra, será necessário propor uma nova densidade, reiniciando o ciclo autoconsistente.

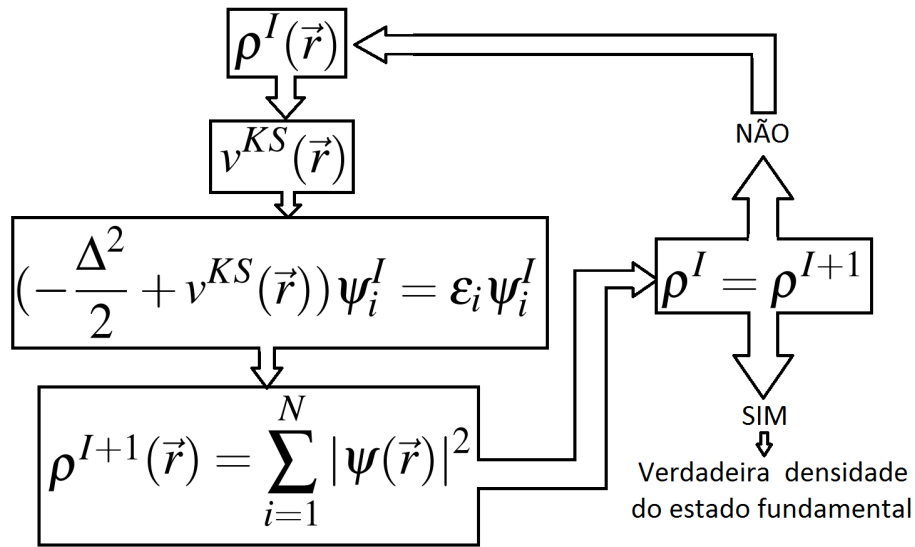


Figura 2.2: Esquema autoconsistente das equações de Kohn e Sham.

2.6 Funcional de troca e correlação

A DFT necessita de algumas aproximações para o funcional de troca e correlação $V_{XC}[\rho]$. Entre elas, estão a Aproximação da Densidade Local (LDA – *Local Density Approximation*) (PERDEW et al., 1981) (CEPERLEY et al., 1980) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA – *Generalized Gradient Approximation*) (PERDEW et al., 1996a). Vamos discutir estas aproximações a seguir.

2.6.1 Aproximação da Densidade Local

Esta aproximação assume que a energia de troca e correlação E_{XC} para um sistema eletrônico é igual a energia de troca e correlação de um gás homogêneo que tem a mesma densidade $\rho(\vec{r})$ no ponto \vec{r} e varia suavemente nas proximidades de \vec{r} . A aproximação é feita dividindo o sistema quântico em pequenos volumes que chamamos de células, onde dentro destas a densidade é considerada como a de um gás de elétrons homogêneo, ou seja, constante. Podemos ver um esquema na Figura 2.3.

Deste modo, somando sobre todas as células, podemos escrever o funcional de troca e correlação como

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{homo} d^3r, \quad (2.42)$$

onde ϵ_{xc}^{homo} é a energia de troca e correlação por elétrons de um gás de elétrons homogêneo

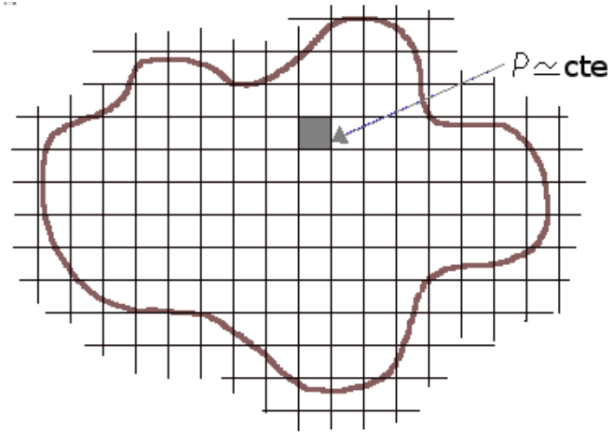


Figura 2.3: Exemplo gráfico da aproximação LDA. Esta aproximação considera uma densidade de elétrons constante num espaço formado por um grid igualmente espaçado.

com densidade constante. Uma das aproximações LDA usa o esquema proposto por Ceperley e Alder (CEPERLEY et al., 1980), com parametrização de Perdew-Zunger (PERDEW et al., 1981). O termo de troca e correlação ϵ_{xc} pode ser separado em duas componentes: um termo de troca ϵ_x dado por

$$\epsilon_x = -\frac{0,4582}{r_s} \quad (2.43)$$

e um termo de correlação ϵ_c dado por

$$R_l^{PS}(r) = \begin{cases} -\frac{0,1423}{1+1,9529\sqrt{r_s}+0,3334r_s} & \text{se } r_s \geq 1; \\ -0,048 + 0,0311\ln(r_s) + 0,002r_s\ln(r_s) - 0,0116r_s & \text{se } r_s < 1. \end{cases} \quad (2.44)$$

onde r_s é o raio de Wigner-Seitz.

Caso a densidade $\rho(\vec{r})$ não seja uniforme, a energia de troca e correlação calculada utilizando a densidade de elétrons uniforme acaba não sendo uma boa aproximação. Uma forma melhor de aproximação será então a GGA.

2.6.2 Aproximação do Gradiente Generalizado

Para esta aproximação é considerada uma correção para a variação da densidade eletrônica ρ em relação a posição, ou seja, cada ponto (\vec{r}) específico possui uma densidade e aos arredores desse ponto ocorre uma variação na densidade eletrônica. Ao fazer isso, conseguimos considerar um gradiente da densidade de carga total. Deste modo, podemos escrever o funcional de troca e correlação como

$$V_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3r, \quad (2.45)$$

onde f é uma função da densidade eletrônica e do gradiente da densidade eletrônica. Existem diversas parametrizações para esta função, levando a diferentes funcionais GGA. A parametrização utilizada neste trabalho foi a de Perdew-Burke-Ernzerhof (PERDEW et al., 1996b), conhecida como PBE. Além desta, podemos citar as parametrizações de Lee-Yang-Parr-Becke (LEE et al., 1988), Perdew-Wang (PERDEW; WANG, 1992) conhecido como PW91. O PBE é uma simplificação do funcional PW91. Em relação a PW91, que é designado de modo a satisfazer tantas condições exatas quanto possíveis, o funcional PBE utiliza somente condições que são energeticamente significativas. O funcional de troca PBE é dado por

$$E_x^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) F_x^{PBE}(s) d\vec{r}, \quad (2.46)$$

onde o fator de intensificação (*enhancement factor*) $F_x^{PBE}(s)$ é escrito como

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + k \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}}, \quad (2.47)$$

onde $\mu = \frac{\beta \pi^2}{3}$, $k = 0,804$ e $\beta = 0,066725$. O fator F_x descreve os efeitos associados a não homogeneidade da densidade eletrônica, dependendo da densidade local ρ , da densidade de magnetização (caso o spin seja considerado) e do gradiente da densidade através de s , equacionado por:

$$s = \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{2k_F \rho}, \quad (2.48)$$

onde o vetor de onda de Fermi k_F é dado por

$$k_F(\vec{r}) = (3\pi^2 \rho(\vec{r}))^{\frac{1}{3}}. \quad (2.49)$$

Já o funcional de correlação PBE é dado pela seguinte equação

$$E_c^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) (\varepsilon_c(\rho(\vec{r})) + H_c^{PBE}(r_s, t)) d\vec{r}, \quad (2.50)$$

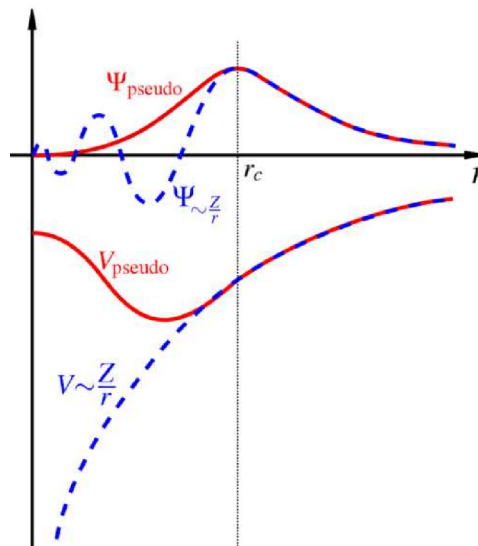
onde $t = \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{2k_F \rho}$ é o gradiente de densidade adimensional e com $H_c^{PBE}(r_s, t)$ dado por

$$H_c^{PBE}(r_s, t) = \gamma \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{a + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right], \quad (2.51)$$

onde $\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2}$, $A(r_s) = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{(\gamma e^{\gamma} / \gamma - 1)}$ e $k_s = \sqrt{4k_F / \pi}$. Podemos observar que t está relacionado com o gradiente da densidade, k_s o número de onda de Thomas-Fermi e A é um parâmetro de pedendo de r_s . Também temos as constantes $\beta = 0,066725$ e $\gamma = 0,031091$.

2.7 Pseudopotencial

Considerando sólidos, podemos separar os elétrons em dois tipos: os elétrons do caroço e os elétrons de valência. Os que estão próximos ao núcleo estão fortemente ligados, enquanto os elétrons de valência são responsáveis por participar das ligações químicas. Para efeito de cálculo de estrutura eletrônica de moléculas e sólidos, é conveniente considerar os elétrons do caroço permanecendo fixos e imóveis, enquanto os de valência devem ser tratados de forma autoconsistente. Por consequência, a pseudofunção obtida através dessa aproximação é diferente da função obtida considerando todos os elétrons. Entretanto, à partir de um determinado raio (chamado de raio de corte ou raio de caroço r_c), as duas funções de onda devem ser iguais, como podemos observar no exemplo da Figura 2.4.



Fonte: Adaptado de (PAYNE et al., 1992).

Figura 2.4: Exemplo do comportamento do operador pseudopotencial e pseudofunção em relação ao comportamento coulombiano de um átomo.

É interessante entender que a função de pseudopotencial deve ser construída para cada tipo atômico. Também as pseudofunções diminuem enormemente o número de ondas planas necessárias para a representação, pois não exibem as rápidas oscilações das funções de onda reais.

2.7.1 Pseudopotenciais de Norma Conservada

Os pseudopotenciais de norma conservada podem ser empíricos (são ajustados por parâmetros para reproduzir dados experimentais) como por *ab-initio* (construídos a partir da solução da

equação de Schrödinger exata para um átomo isolado). Na DFT, o cálculo *ab-initio* é realizado resolvendo autoconsistentemente a equação radial de Kohn e Sham para os orbitais de Kohn e Sham

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{PS}^l[\rho; r] \right) R_{PS,l}(r) = \varepsilon_l R_{PS,l}(r), \quad (2.52)$$

onde $V[\rho; r]$ é o potencial autoconsistente para um elétron dado por

$$V[\rho; r] = -\frac{Z}{r} + V_H[\rho; r] + V_{xc}[r, \rho(r)], \quad (2.53)$$

onde $V_H[\rho; r]$ é o potencial de Hartree e $V_{xc}[r, \rho(r)]$ é o potencial de troca e correlação.

Um pseudopotencial não é único, o que resulta que muitos métodos de geração existam. Porém, estes métodos devem obedecer alguns critérios, como:

(i) As pseudofunções de onda de valência (PV) que forem geradas usando o pseudopotencial não devem conter nodos, uma vez que funções de onda mais suaves são desejadas;

(ii) A pseudofunção orbital radial normalizada, com momento angular l , deve ser igual à função de onda radial de todos os elétrons normalizada (FE), a partir do raio de corte r_c , ou seja

$$R_l^{PS}(r) = R_l^{FE}(r), \quad r > r_c; \quad (2.54)$$

(iii) A densidade de carga contida num raio menor que r_c deve ser igual usando a pseudofunção de onda (PS) como na função de onda real (FE), ou seja

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PS}|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{FE}|^2 r^2 dr. \quad (2.55)$$

Logo, as densidades de carga obtidas na região do caroço devem ser idênticas às densidades de carga verdadeira. Assim, a integral do quadrado das amplitudes das funções de onda reais e pseudo, sobre a região do caroço, devem ser idênticas. Essa é a condição de conservação da norma.

(iv) Os autovalores associados a todos os elétrons de valência e do pseudopotencial devem ser iguais, ou seja

$$\varepsilon_l^{PS} = \varepsilon_l^{AE}; \quad (2.56)$$

(v) A derivada logarítmica das funções de onda de todos os elétrons deve convergir para a derivada logarítmica da pseudofunção.

Caso a pseudofunção obedeça aos cinco critérios citados acima, então a pseudofunção é

chamada de pseudopotencial de norma conservada. As condições acima foram propostas por Hamann, Schlüter e Chiang (HAMANN et al., 1979). Além dos critérios acima, é importante escolher r_c para descrever a pseudofunção de onda.

Obtendo a pseudofunção de onda, conseguimos obter o pseudopotencial blindado invertendo a equação 2.52 e obtendo

$$V_{bl,l}^{PS}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2R_l^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PS}(r)]. \quad (2.57)$$

Removendo os potenciais V_H^{PS} e V_{xc} do potencial blindado de 2.57, conseguimos calcular o pseudopotencial iônico sem a valência, ou seja

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_{bl,l}^{PS}(r) - V_H^{PS}(r) - V_{xc}^{PS}, \quad (2.58)$$

e este pseudopotencial ainda pode ser separado em uma contribuição local e em uma contribuição não local

$$V_{nloc}^{PS}(r) = V_{ion,local}^{PS}(r) + \sum_i V_{semilocal,l}^{PS}(r) \hat{P}_l. \quad (2.59)$$

O termo $V_{ion,local}^{PS}(r)$ é o potencial local, \hat{P}_l é o operador projeção da componente de momento angular da pseudofunção de onda e $V_{semilocal,l}^{PS}(r)$ é o potencial semilocal para a componente angular l do momento angular. Este último termo é dado por

$$V_{semilocal,l}^{PS}(r) = V_{ion,l}^{PS}(r) - V_{ion,local}^{PS}(r). \quad (2.60)$$

O potencial semilocal pode ser transformado em uma forma não local através do procedimento de Kleinman e Bylander (KLEINMAN; BYLANDER, 1982),

$$V_{nloc,l}^{KB}(r) = \frac{|V_{nloc,l}(r) \psi_l^{PV,0} \rangle \langle V_{nloc,l}(r) \psi_l^{PV,0}|}{\langle \psi_l^{PV,0} | V_{nloc,l}(r) \psi_l^{PV,0} \rangle}, \quad (2.61)$$

onde V_{nloc} é o potencial não local dado por 2.59, $\psi_l^{PV,0}$ a pseudofunção de onda atômica, incluindo a componente de momento angular para a qual o pseudopotencial foi calculado. Esta separação abordada acima melhora a convergência e reduz o tempo computacional.

2.7.2 Pseudopotencial de Troullier-Martins

O pseudopotencial de Troullier-Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991), utilizado por nós neste trabalho, é um método generalizado do procedimento de Kerker (KERKER, 1980).

Este é um pseudopotencial suave que garante uma rápida convergência para o cálculo da energia do sistema e, por consequência, as propriedades em relação ao número de funções de base. Tentando gerar um pseudopotencial suave, temos que fazer com que a pseudofunção de onda dentro de r_c seja analítica, comportando-se como r^l para r pequeno e não contendo nodos. A pseudofunção de onda $R_l^{PS}(r)$ definida por Kerker pode ser escrita como

$$R_l^{PS}(r) = \begin{cases} R_l^{AE} & \text{se } r \geq r_c; \\ r^l e^{p(r)} & \text{se } r \leq r_c. \end{cases} \quad (2.62)$$

onde $p(r)$ é um polinômio de ordem $n = 4$ dado por

$$p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^n c_i r^i, \quad (2.63)$$

com o coeficiente c_1 omitido para evitar a singularidade do pseudopotencial blindado em $r = 0$. Os outros coeficientes são determinados impondo-se a condição de conservação de carga dentro de r_c , da continuidade da função de onda e de suas derivadas em r_c . Conseguimos obter o pseudopotencial blindado $V_{blindado,l}^{PS}$ através da inversão da equação de Schrödinger, onde este é dado por

$$V_{blindado,l}^{PS} = \begin{cases} V^{AE}(r) & \text{se } r \geq r_c; \\ \epsilon_l + \frac{l(l+1)p'(r)}{2r} + \frac{p'(r) + [p'(r)]^2}{2} & \text{se } r \leq r_c. \end{cases} \quad (2.64)$$

Utilizando os procedimentos acima, conseguimos obter uma pseudofunção de onda e um pseudopotencial blindado como funções analíticas dentro do raio de corte. O pseudopotencial de Troullier-Martins acaba sendo mais suave em relação ao de Kerker devido ao aumento da ordem n do polinômio $p(r)$, sem aumentar o raio de corte. Logo, o polinômio possui um n de ordem seis em r^2 para a equação 2.63, mantendo apenas os expoentes pares. Além de aumentar o grau do polinômio, Troullier-Martins mostraram que o comportamento assintótico do pseudopotencial e da pseudofunção é dependente do valor de suas derivadas ímpares na origem. Assim, considera-se os coeficientes ímpares zero. Logo, podemos escrever o polinômio como

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}. \quad (2.65)$$

2.8 Função de base

Mesmo com o método da DFT obtido por Kohn e Sham para solucionar a equação 2.40 de uma maneira autoconsistente, obtendo assim as autofunções ψ_i (chamadas de orbitais de Kohn

e Sham), nem sempre é possível conhecer a forma exata dos orbitais para cada partícula. Então, pensando em sistemas periódicos podemos obter as autofunções ψ_i expandindo-as sobre um conjunto adequado de funções de base, ou seja

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum c_n \phi_i(\vec{r}), \quad (2.66)$$

onde c_n são os coeficientes da expansão e $\phi_i(\vec{r})$ são as funções de base. Como estamos tratando de um sólido, devemos considerá-lo infinito. Então, ele terá infinitos elétrons, que por sua vez estão relacionados a um número infinito de pontos \vec{k} . Desta forma, devemos ter infinitas funções de onda para infinitos elétrons. Como a função de onda se estende por todo sólido, então teremos infinitas funções de base do tipo da Equação 2.66. Como o sistema é periódico, podemos utilizar condições de contorno periódicas para solucionar o problema. Usando o teorema de Bloch conseguimos transformar um problema de calcular infinitas funções de onda para um problema de calcular finitas funções de onda para infinitos pontos \vec{k} . Deste modo, conseguimos identificar cada ponto da rede cristalina com um índice \vec{k} para o qual o orbital cristalino com um índice n representa o número de estados de \vec{k} existentes. Utilizando essa ideia, podemos reescrever a equação 2.66 como uma função de Bloch, ou seja

$$\psi_{n,\vec{k}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.67)$$

Considerando a periodicidade podemos escrever

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.68)$$

o que implica que as propriedades físicas de um ponto \vec{r} da rede cristalina possui as mesmas propriedades de um ponto $(\vec{r} + \vec{R})$, considerando o vetor \vec{R} sendo o vetor de translação da rede escrito como

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3. \quad (2.69)$$

2.9 Orbitais atômicos

A resolução das equações de Kohn e Sham necessitam da utilização das funções de base para descrever os orbitais $\psi_i(\vec{r})$. Estes orbitais são expandidos através de um método chamado de Combinação Linear de Orbitais Atômicos (*Linear Combination of Atomic Orbital-LCAO*) possuindo dois parâmetros importantes para os cálculos, sendo eles o número de orbitais atômicos por átomo e o alcance desses orbitais (limitado pelo raio de corte). O orbital atômico

é definido como um produto de um harmônico esférico $Y_{lm}(\theta, \phi)$ e de uma função radial $R_{nl}(r)$, podendo ser expresso como

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (2.70)$$

Para esta dissertação utilizaremos o conjunto de base chamado de orbitais atômicos numéricos (*Numeric Atomic Orbital-NAO*), isso porque o programa SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) (SOLER et al., 2002) utiliza tais orbitais. Estes orbitais possuem um alcance finito devido ao raio de corte (r_c), onde os NAO's são truncados. A eficiência dos cálculos depende do raio de corte, sendo difícil determiná-lo porque possui dependência com o momento angular e com o tipo atômico. Como uma alternativa, o raio de corte é definido através do parâmetro de *energy shift* ($\delta\varepsilon_1$), sendo este o valor de energia que pode variar proveniente dos autovalores atômicos com o truncamento ou não do raio. O $\delta\varepsilon_1$ é uma correção na energia, um incremento em energia que sofre o orbital quando está confinado, onde quanto menor o seu valor melhor. Podemos utilizar apenas uma descrição numérica (chamada de base mínima ou *single- ζ* (SZ), onde ζ controla a largura do orbital), com dupla descrição numérica (chamada de base *double- ζ* (DZ)) ou com mais descrições numéricas (base *triple- ζ* (TZ) e *multiple- ζ* (MZ)). Para a descrição da parte radial do orbital, Sankey e Niklewski (SANKEY; NIKLEWSKI, 1989) propuseram uma base mínima. Esta seria obtida à partir das pseudofunções de onda, soluções de

$$\left(-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{PS} \right) \psi_l(r) = (\varepsilon_1 + \delta\varepsilon_1) \psi_l(r). \quad (2.71)$$

A base é constituída de um conjunto de funções $\psi_l(r)$ tomadas na região de raio entre 0 e r_c , onde o raio de corte é definido como o ponto em que ocorre o primeiro nodo da função. O $\delta\varepsilon_1$ define o raio de corte da base, sendo ele o incremento de energia (*energy shift*) apresentado pelo orbital por causa do confinamento dentro da região descrita pelo raio de corte. A utilização deste parâmetro possui como principal vantagem que todos os raios de corte podem ser definidos ao mesmo tempo e de forma balanceada. Podemos obter uma base melhor se considerarmos uma segunda função orbital em uma base *single- ζ* . É possível gerar a segunda função considerando um desdobramento de valência (do inglês, *split valence*), onde temos uma função de base para a região do caroço do orbital atômico e uma base grande para a região da valência do orbital atômico. Neste contexto a segunda ζ é constituída a partir de uma função do tipo $r^l(a - br^2)$ (com a_l e b_l determinados de forma a garantir a continuidade da função e da sua derivada em r_c^{DZ}), definida pela região $r < r_c^{DZ}$ e no final desta, seguindo o mesmo comportamento de ζ original ($\psi_l^{1\zeta}(r)$) para a região de $r > r_c^{DZ}$. É possível obter uma melhor flexibilização angular

adicionando uma função envolvendo camadas de momentos angulares maiores em uma unidade que a do mais alto estado ocupado para os átomos. A esta nova função denominamos de função de polarização, podendo ser construída como *single- ζ* e *double- ζ* . Nesta dissertação utilizamos a função de base *double- ζ* com função polarização (DZP).

2.10 SIESTA

Este programa realiza cálculos de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular *ab-initio* para moléculas e sólidos. O seu formalismo é fundamentado na Teoria do Funcional da Densidade, usando pseudopotenciais e aproximações do termo de troca e correlação. Este código utiliza condições periódicas de contorno e um conjunto de bases numéricas e localizadas, escrevendo os orbitais de Kohn-Sham como combinações lineares de orbitais atômicos. As forças dentro do sistema e o “*stress*” são calculados com precisão, permitindo simulações de relaxação estrutural e dinâmica molecular. Os cálculos para os nanotubos foram realizados no código computacional SIESTA, utilizando uma aproximação para o termo de troca e correlação GGA com parametrização PBE e usando pseudopotenciais de norma conservada de Troullier-Martins. Apresentados os métodos e parâmetros utilizados nesse trabalho, iremos apresentar agora as estruturas investigadas e os resultados obtidos.

2.11 Estruturas Estudadas

Estudamos nanotubos constituídos por átomos de carbono, boro e nitrogênio, mais especificamente, tubos compostos somente por C, tubos compostos somente por BN e outros compostos por uma mistura dos três elementos. Já é conhecido da literatura estudos experimentais estruturas com C e BN separadas (ZHANG et al., 1998), como estruturas experimentais formadas pelos três tipos atômicos (WATANABE et al., 1996) (GOLBERG et al., 2002). Desta maneira é possível cogitar estruturas tubulares formadas por faixas de C e BN separadas, formando ilhas de BN ou de C.

Das estruturas que estudamos temos as de estequiometria B_2CN_2 , $B_3C_4N_3$, BC_3N e BC_8N (mostradas na Figura 2.5). Todos os nanotubos foram analisados tanto na configuração armchair como na configuração zigzag, porém apenas os tubos de C, BN e BC_8N foram estudados para diversos diâmetros. Na Tabela 2.1 temos as estequiometrias estudadas, o número de átomos de C, B, N, e o total por célula unitária e seus respectivos vetores quirais. Para todos os nanotubos analisados realizamos análise estrutural, energética e eletrônica. Com a análise

Tabela 2.1: Tubos estudados, com suas respectivas estequiometrias, quiralidades, número de átomos de carbono, de boro, de nitrogênio, o total de átomos e seus vetores quirais.

Estequiometria	Quiralidade	C	B	N	Total	Vetores Quirais
<i>BN</i>	armchair	-	40	40	80	(10,10)
	armchair	-	80	80	160	(20,20)
	armchair	-	120	120	240	(30,30)
	armchair	-	160	160	320	(40,40)
	zigzag	-	20	20	40	(10,0)
	zigzag	-	40	40	80	(20,0)
	zigzag	-	60	60	120	(30,0)
	zigzag	-	80	80	160	(40,0)
<i>B₂CN₂</i>	armchair	16	32	32	80	(10,10)
	zigzag	8	16	16	40	(10,0)
<i>B₃C₄N₃</i>	armchair	32	24	24	80	(10,10)
	zigzag	16	12	12	40	(10,0)
<i>BC₃N</i>	armchair	48	16	16	80	(10,10)
	zigzag	24	8	8	40	(10,0)
<i>BC₈N</i>	armchair	64	8	8	80	(10,10)
	armchair	128	16	16	160	(20,20)
	armchair	192	24	24	240	(30,30)
	armchair	256	32	32	320	(40,40)
	zigzag	32	4	4	40	(10,0)
	zigzag	64	8	8	80	(20,0)
	zigzag	96	12	12	120	(30,0)
	zigzag	128	16	16	160	(40,0)
<i>C</i>	armchair	80	-	-	80	(10,10)
	armchair	160	-	-	160	(20,20)
	armchair	240	-	-	240	(30,30)
	armchair	320	-	-	320	(40,40)
	zigzag	40	-	-	40	(10,0)
	zigzag	80	-	-	80	(20,0)
	zigzag	120	-	-	120	(30,0)
	zigzag	160	-	-	160	(40,0)

estrutural tínhamos por objetivo comparar a variação estrutural dos tubos, observando certos deslocamentos atômicos nos compostos que mudavam o seu formato. Para a análise energética, comparamos a estabilidade de todos os tubos estudados de duas maneiras: através da energia de coesão por átomo que relaciona a diferença de energia de um nanotubo formado com a energia dos mesmos átomos do nanotubo caso eles não tivessem nenhuma ligação química; e a energia de formação por átomo, que relaciona a energia de pares de C e pares de BN em uma rede plana hexagonal com a energia de pares de C e BN que formam a estrutura. Por fim, fizemos também uma análise eletrônica, onde buscamos identificar as características eletrônicas dos nanotubos escolhidos.

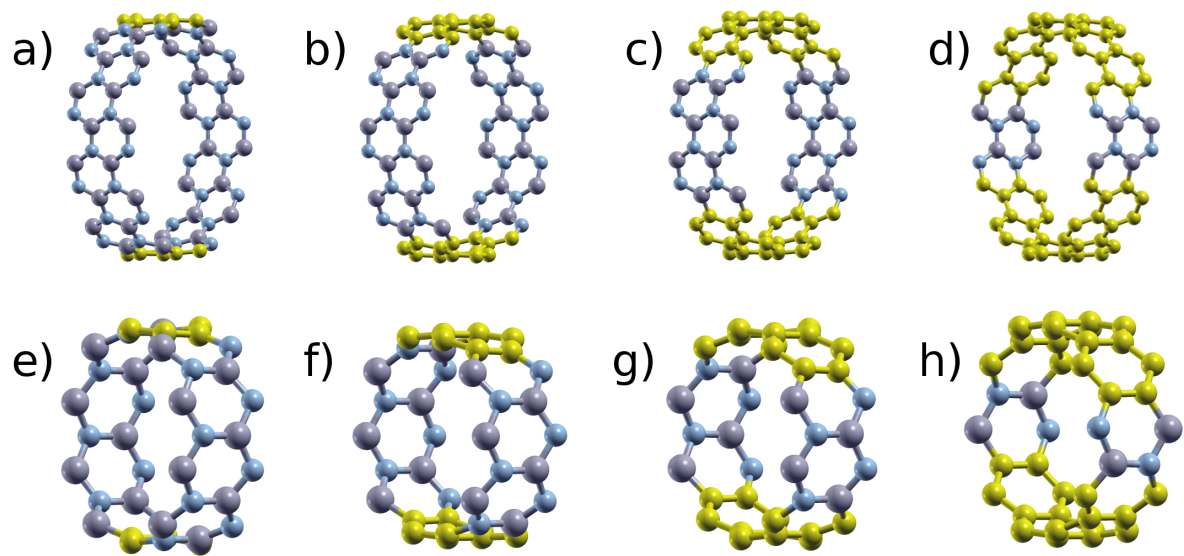


Figura 2.5: Arranjo geométrico do tubo B_2CN_2 a) armchair (10,10) e e) zigzag (10,0), $B_3C_4N_3$ b) armchair (10,10) e f) zigzag (10,0), BC_3N c) armchair (10,10) e g) zigzag (10,0), e BC_8N d) armchair (10,10) e h) zigzag (10,0). As estruturas estudadas são formadas por 4 faixas, duas de ligações B-N e duas de ligações C-C intercaladas.

À seguir, iremos discutir sobre os resultados encontrados para os cálculos realizados.

3 RESULTADOS

Neste capítulo iremos mostrar os resultados encontrados para as simulações realizadas. Todas as geometrias foram otimizadas até que as forças remanescentes fossem menores que 0,05 eV/Å, e *energy shift* de 0,03 eV. Para cada estrutura calculada foi gerada uma célula unitária que se repete infinitamente na direção do tubo. Nas outras duas direções perpendiculares à direção da célula unitária usamos dois vetores perpendiculares entre si com distâncias entre 21,30 Å e 245,95 Å de comprimento que previnem os infinitos tubos de não interagirem. Fizemos três tipos de análises: estrutural, energética e eletrônica. Abordaremos a seguir os resultados encontrados para estas análises.

3.1 Análise Estrutural

Para esta análise, inicialmente medimos o diâmetro dos tubos antes de realizar a otimização geométrica. Esse diâmetro inicial é definido por nós como sendo o diâmetro de um nanotubo puro de C onde as ligações C-C possuem uma distância de 1,42 Å. Para a medição do diâmetro utilizando o código computacional XCrySDen (KOKALJ, 2003).

Após realizar os cálculos, obtivemos um rearranjo geométrico dos átomos nos nanotubos com estequiometria $B_xC_yN_z$. Tal rearranjo gerou algumas deformações na estrutura tubular perfeita inicial, principalmente nos tubos de menor diâmetro. Com isso, encontramos dois novos diâmetros para cada nanoestrutura, uma vez que os mesmos deixam de se apresentar numa forma circular e passam a ser elípticos, como é possível visualizar na Figura 3.1. Nesta mesma figura temos o exemplo de um tubo zigzag BC_8N contendo 40 átomos, e nela definimos DI como diâmetro antes da otimização geométrica, D_{B-N} (D_{C-C}) como diâmetro medido entre as faixas opostas de BN (C) após a otimização. Um resultado para estruturas com arranjos atômicos similares (faixas de C e BN paralelas ao eixo do tubo) foi encontrado por Machado e colaboradores (MACHADO et al., 2011), onde foi constatada uma deformação onde a distância entre as faixas de C era menor que a entre as faixas de BN em estruturas BC_2N de pequenos diâmetros (6,4 Å). Para o cálculo da excentricidade e (medida do desvio em relação a uma

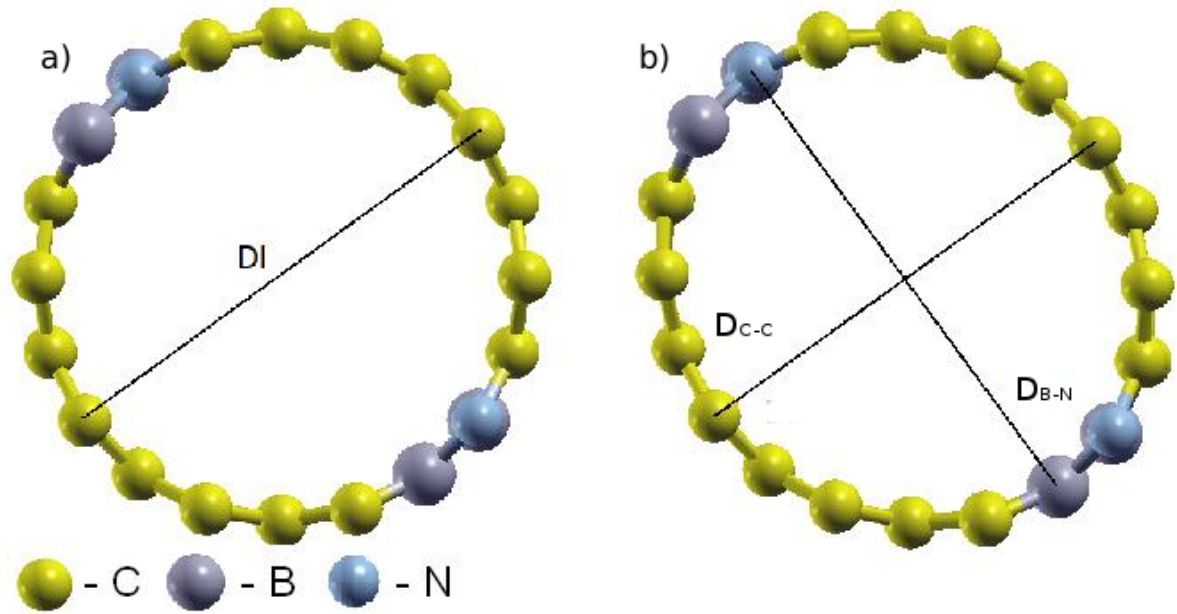


Figura 3.1: Célula unitária do tubo zigzag (10,0) BC_8N com 40 átomos a) antes da otimização e b) após a otimização geométrica. DI representa o diâmetro inicial dos tubos enquanto D_{C-C} e D_{B-N} referem-se ao diâmetro medido entre as faixas opostas de carbono e boro e nitrogênio, respectivamente.

circunferência) utilizamos a Equação 3.1,

$$e = \sqrt{1 - \frac{D_{menor}^2}{D_{maior}^2}}, \quad (3.1)$$

onde $e = 0$ simboliza uma circunferência perfeita, e quanto mais próximo de 1 o valor de e maior a deformação. Para cada estrutura estudada foi observada alguma deformação, sempre com aumento do diâmetro em relação ao inicial não relaxado. Dentre essa variação do diâmetro, dois comportamentos distintos foram observados: para algumas estruturas uma distância maior entre as faixas opostas de C enquanto para outras a maior distância medida era entre as faixas de BN. Esta última será indicada pela letra i logo após o valor da excentricidade e .

Os dados dos diâmetros antes e após a convergência encontram-se na Tabela 3.1 e Tabela 3.2 para as estruturas BC_8N de diferentes diâmetros, e na Tabela 3.3 e 3.4 para as $B_xC_yN_z$ de diferentes estequiometrias. Os tubos analisados são mostrados na Figuras 3.2, Figura 3.3 e na Figura 3.4.

Observando as excentricidades dos nanotubos BC_8N armchair mostrados na Tabela 3.1, notamos que a estrutura de menor diâmetro (BC_8N (10,10)) apresentou uma deformação da mesma ordem de grandeza se comparada aos tubos de maior diâmetro, sendo sua excentricidade

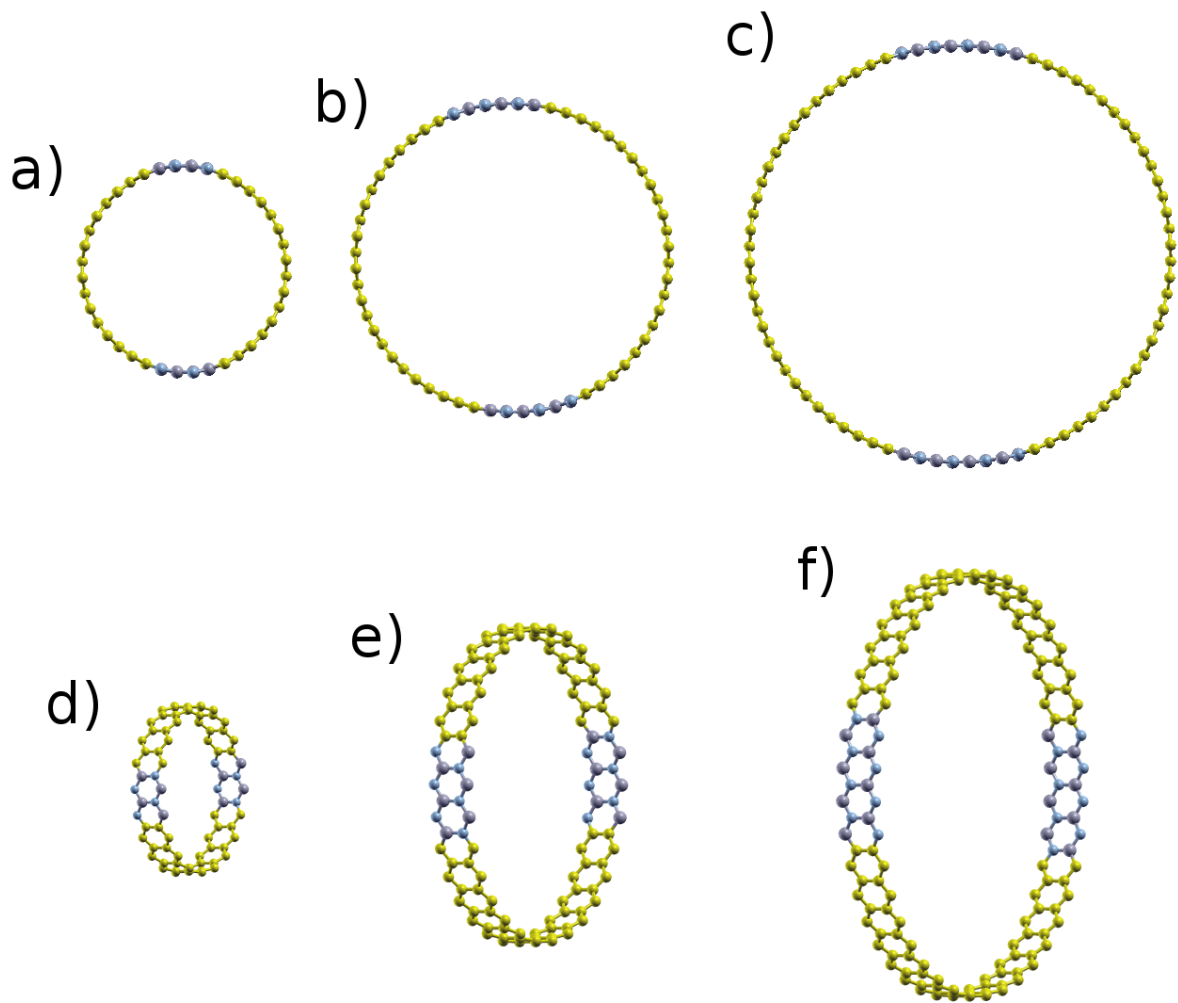


Figura 3.2: Estruturas BC_8N analisadas. O nanotubo (20,0) é mostrada em a) e d), o nanotubo (30,0) é mostrada em b) e e), e o nanotubo (40,0) é mostrada em c) e f).

de 0,11 com a a distância entre as paredes de C menor que a distância entre as paredes de BN. No nanotubo de quiralidade (20,20), a deformação teve o mesmo caráter, mas foi menor, sendo a excentricidade deste tubo de 0,08. Entretanto, nos tubos (30,30) e (40,40), com $e = 0,12i$ e $0,11i$, respectivamente, as faixas opostas de BN é que se apresentaram mais próximas.

Tabela 3.1: Comparação dos diâmetros antes e depois da otimização para compostos BC_8N armchair com diferentes diâmetros iniciais. Da esquerda para direita, temos os vetores quirais dos tubos estudados, a estequiometria, o diâmetro inicial DI , os diâmetros finais D_{B-N} e D_{C-C} e a excentricidade e . A unidade dos valores de diâmetro é dada em Å.

Tubo	Estequiometria	C	B	N	DI	D_{B-N}	D_{C-C}	e
(10,10)	BC_8N	64	8	8	13,60	13,91	13,82	0,11
(20,20)	BC_8N	128	16	16	27,14	27,70	27,61	0,08
(30,30)	BC_8N	192	24	24	40,69	41,09	41,40	0,12i
(40,40)	BC_8N	256	32	32	54,25	54,78	55,13	0,11i

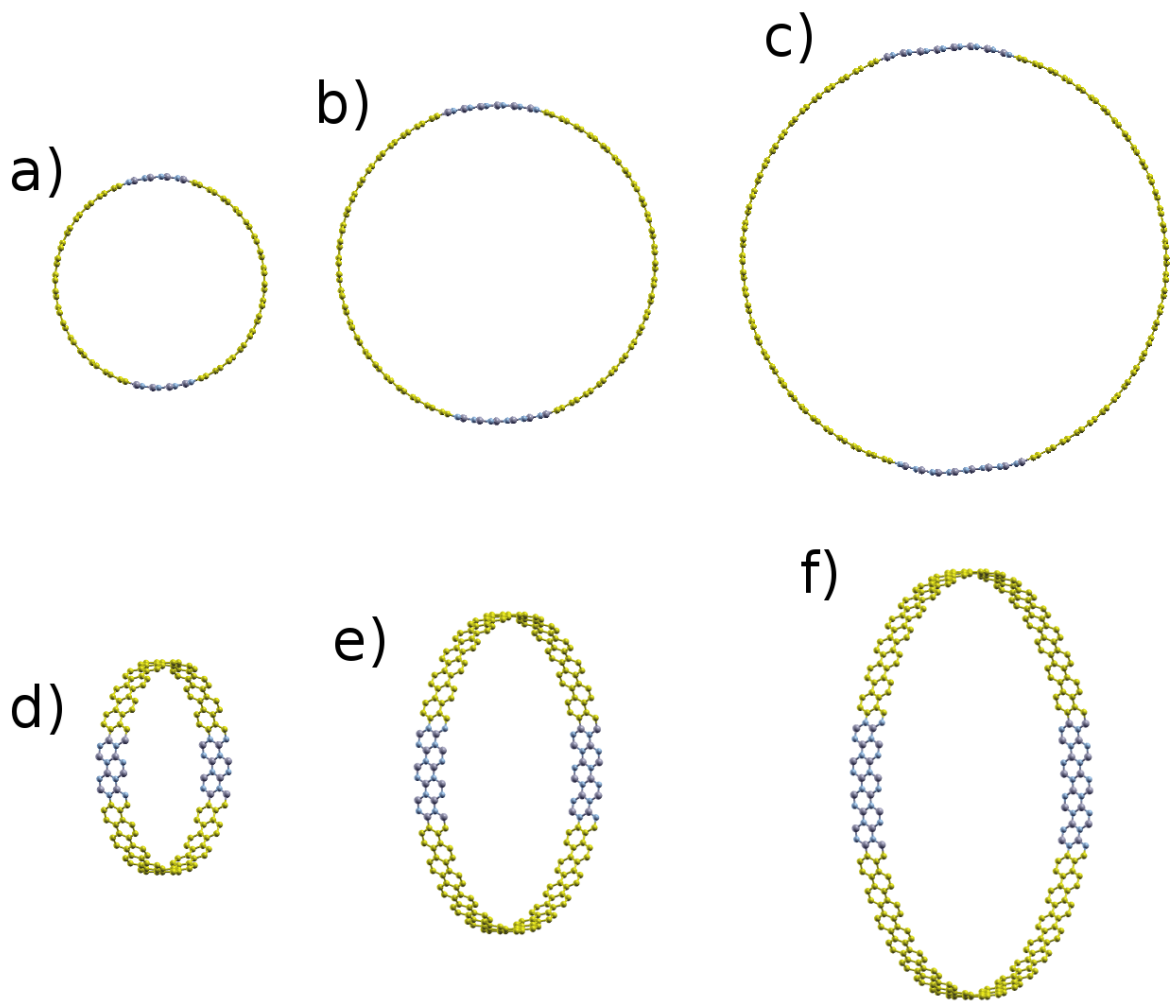


Figura 3.3: Estruturas BC_8N analisadas. O nanotubo (20,20) é mostrado em a) e d), o nanotubo (30,30) é mostrado em b) e e), e o nanotubo (40,40) é mostrado em c) e f).

Um resultado semelhante ao dos nanotubos BC_8N armchair foi encontrado para os nanotubos BC_8N zigzag, como podemos observar na Tabela 3.2. O nanotubo (10,0), com diâmetro inicial de 7,83 Å, apresentou a maior deformação, sendo sua excentricidade de 0,45. Já o (20,0) apresentou uma deformação menor, mostrando uma excentricidade de 0,12. Finalmente, nos

Tabela 3.2: Comparação dos diâmetros antes e depois da otimização para compostos BC_8N zigzag com diferentes diâmetros iniciais. Da esquerda para direita, temos os vetores quirais dos tubos estudados, a estequiometria, o diâmetro inicial DI , os diâmetros finais D_{B-N} e D_{C-C} e a excentricidade e . A unidade dos valores de diâmetro é dada em Å.

Tubo	Estequiometria	C	B	N	DI	D_{B-N}	D_{C-C}	e
(10,0)	BC_8N	32	4	4	7,83	8,49	7,59	0,45
(20,0)	BC_8N	64	8	8	15,66	16,05	15,93	0,12
(30,0)	BC_8N	96	12	12	23,49	23,77	24,04	0,15i
(40,0)	BC_8N	128	16	16	31,32	31,60	31,99	0,16i

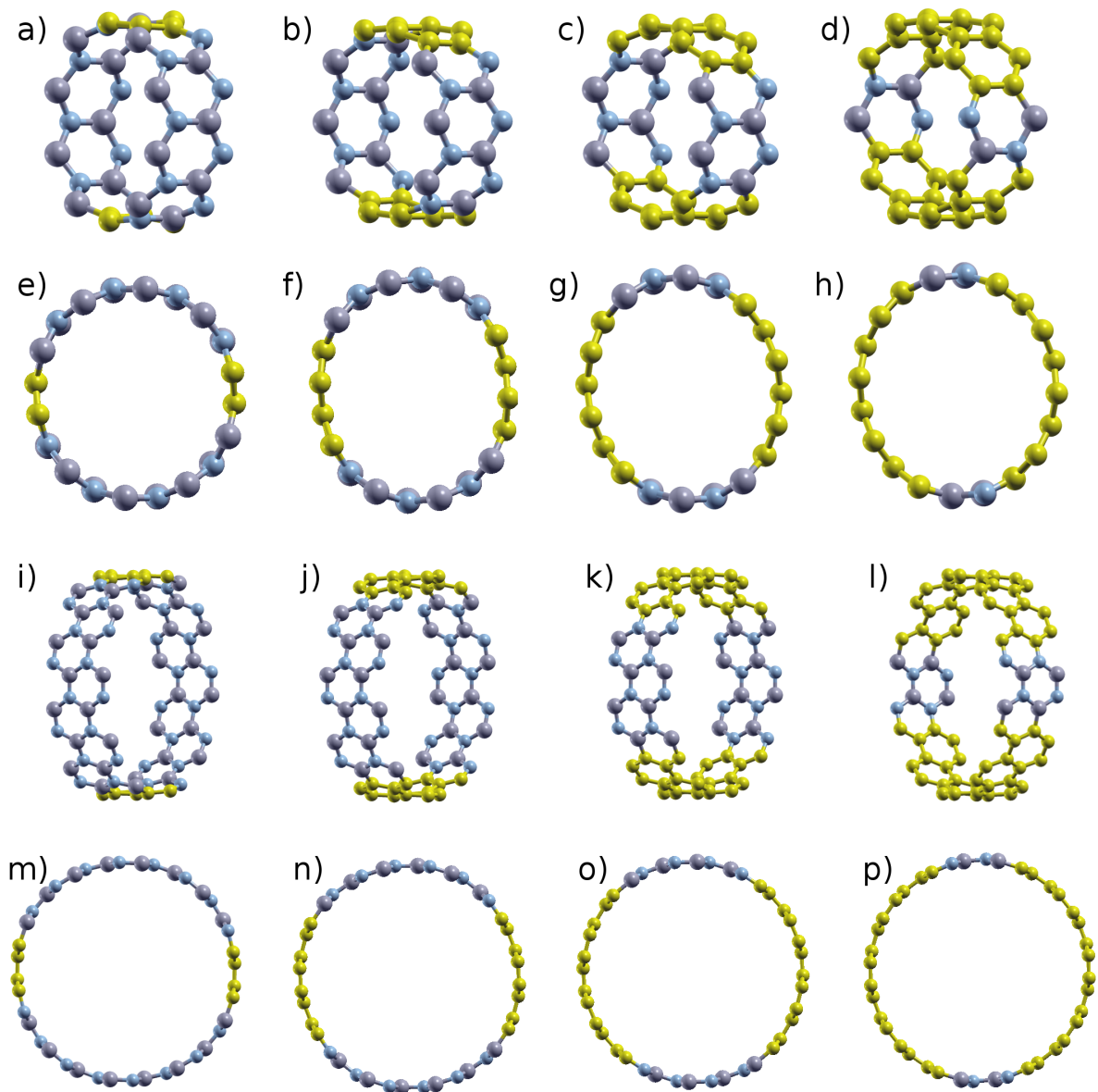


Figura 3.4: Estruturas analisadas. O nanotubo (10,0) B_2CN_2 é mostrado em a) e e), o nanotubo (10,0) $B_3C_4N_3$ é mostrado em b) e f), o nanotubo (10,0) BC_3N é mostrado em c) e g), o nanotubo (10,0) BC_8N é mostrado em d) e h), o nanotubo (10,10) B_2CN_2 é mostrado em i) e m), o nanotubo (10,10) $B_3C_4N_3$ é mostrado em j) e n), o nanotubo (10,10) BC_3N é mostrado em k) e o) e o nanotubo (10,10) BC_8N é mostrado em l) e p).

nanotubos (30,0) e (40,0) ocorreu uma deformação do tipo i, sendo de 0,15i para o tubo (30,0) de 0,16i e para o (40,0).

Comparando os nanotubos BC_8N armchair e zigzag, notamos que de maneira geral, as estruturas com diâmetros menores (entre 7,83 e 15,66 Å) apresentam um tipo de deformação, com a distância entre as paredes de C menor que a separação entre as faixas de BN. Em contrapartida, para as estruturas maiores (com diâmetros entre 23,49 e 54,25 Å) acontece o contrário (com exceção do tubo (20,20)). Além disso, de maneira geral, para as estruturas $B_xC_yN_z$ com

diâmetros maiores que $7,83 \text{ \AA}$ observa-se sempre um aumento de diâmetro, com D_{C-C} e D_{B-N} maiores que D_I .

O efeito de deformação nas estruturas BC_8N reduz a energia total dos tubos, alterando as suas secções transversais de uma forma circular para uma forma elipsoidal. Para os nanotubos de menores diâmetros, a energia obtida através da diminuição da tensão nas secções C é maior do que a energia paga para aumentar a curvatura das secções BN. Já para estruturas maiores, como a $(40,40) BC_8N$, as faixas de BN estão mais próximas que as faixas de C. Observando a faixa de BN da estrutura $(40,40)$, mostrada na Figura 3.5, vemos que ela se tornou menos curvada em algumas partes, curvando-se mais intensamente em outras, enquanto as faixas de C apresentam curvatura uniforme. Este mesmo efeito foi encontrado, menos intensamente, nos tubos $BC_8N (30,30)$, $(30,0)$ e $(40,0)$. Logo, conseguimos explicar a menor distância das faixas de BN em relação as faixas de C para os tubos $(30,30)$, $(40,40)$, $(30,0)$ e $(40,0)$ devido a esse comportamento do BN.

Outra estrutura que apresentou o mesmo tipo de deformação foi a BN $(40,40)$, onde o tubo circular apresentou um formato dodecágono conforme a Figura 3.6. Concluimos que em nanotubos de grande diâmetros as faixas de BN tendem a ficar mais planas, apresentando uma curvatura mais acentuada em alguns pontos da faixa. Energeticamente, é mais favorável para estruturas tubulares de BN de grandes diâmetros se manterem planas em alguns intervalos e apresentarem pontos de maior curvatura, do que a estrutura toda possuir uma curvatura uniforme.

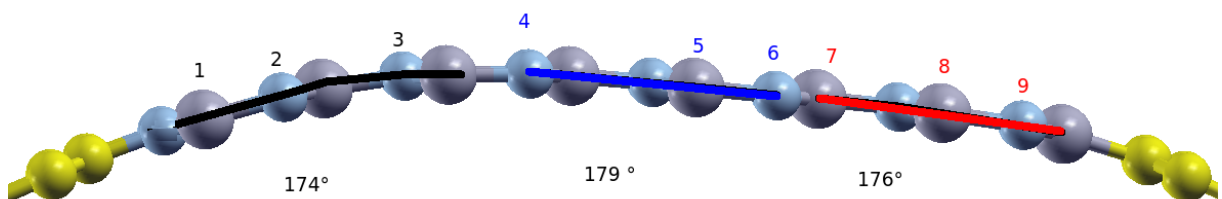


Figura 3.5: Exemplo de curvatura apresentada pelo tubo $BC_8N (40,40)$. Nesta figura é possível visualizar a diferença dos ângulos entre os átomos 1,2 e 3 (174°); 4,5 e 6 (179°) e 7,8 e 9 (176°).

Fazendo outra análise, comparando os tubos BC_8N armchair e zigzag, podemos observar que as estruturas zigzag apresentam sempre um maior valor para e , independentemente do diâmetro. Por exemplo, comparando o $(20,0)$ com o $(10,10)$, temos uma deformação maior para o primeiro, mesmo este apresentando um valor maior para D_I . Estes resultados podem ser entendidos se observarmos e compararmos as estruturas armchair e zigzag. Para estas últimas, as ligações C-C paralelas ao eixo do tubo comportam-se como se fossem dobradiças conectando

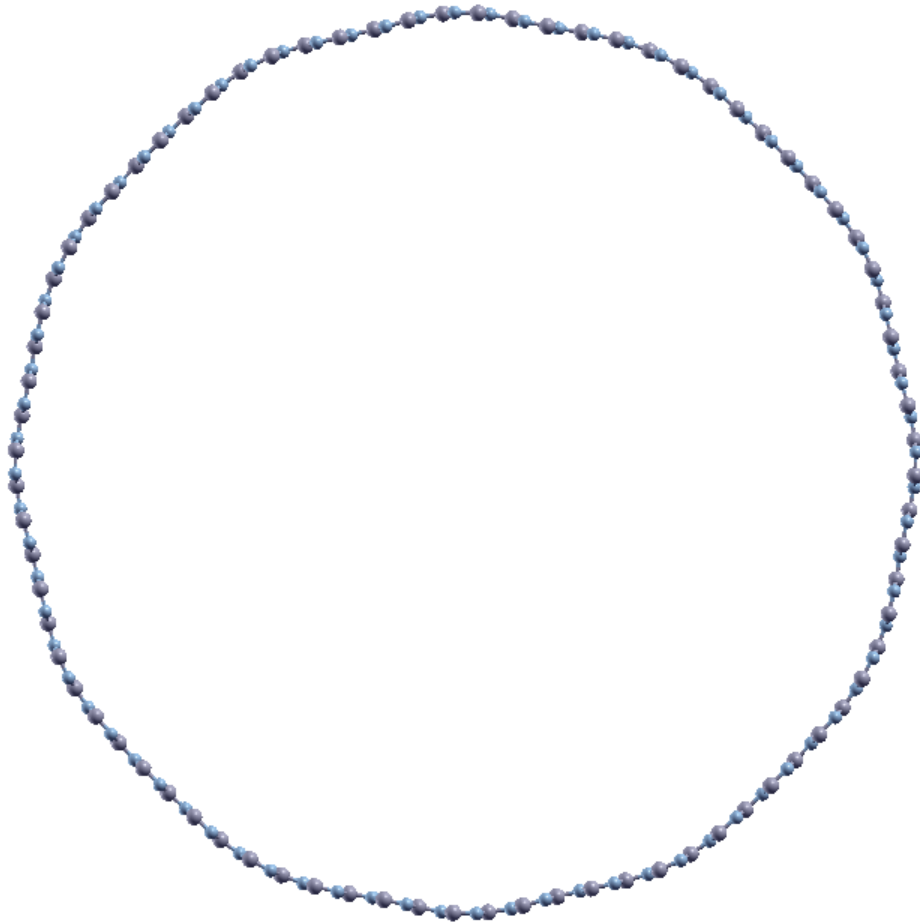


Figura 3.6: Célula unitária do tubo BN (40,40). É possível visualizar a curvatura intensa em certos pontos da estrutura, mantendo planas algumas partes de BN.

dois hexágonos adjacentes (3.7 a)). Por outro lado, para os tubos armchair isto não é observado, havendo menos espaço para distorções locais desse tipo (3.7 b)).

Observando os dados da Tabela 3.3, comparando apenas os tubos (10,10) com diferentes estequiometrias e 80 átomos nas células unitárias, temos a estrutura B_2CN_2 com 32 átomos de B, 16 de C e 32 de N e $e = 0,05$, a estrutura $B_3C_4N_3$ com 24 átomos de B, 32 de C e 24 de N e

Tabela 3.3: Comparação dos diâmetros antes e depois da otimização para compostos $B_xC_yN_z$ armchair com diferentes diâmetros iniciais. Da esquerda para direita, temos os vetores quirais dos tubos estudados, a estequiometria, o diâmetro inicial DI , os diâmetros finais D_{B-N} e D_{C-C} e a excentricidade e . A unidade dos valores de diâmetro é dada em Å.

Tubo	Estequiometria	C	B	N	DI	D_{B-N}	D_{C-C}	e
(10,10)	B_2CN_2	16	32	32	13,60	13,82	13,80	0,05
	$B_3C_4N_3$	32	24	24	13,60	13,99	13,67	0,16
	BC_3N	48	16	16	13,60	13,95	13,91	0,10
	BC_8N	64	8	8	13,60	13,91	13,82	0,11

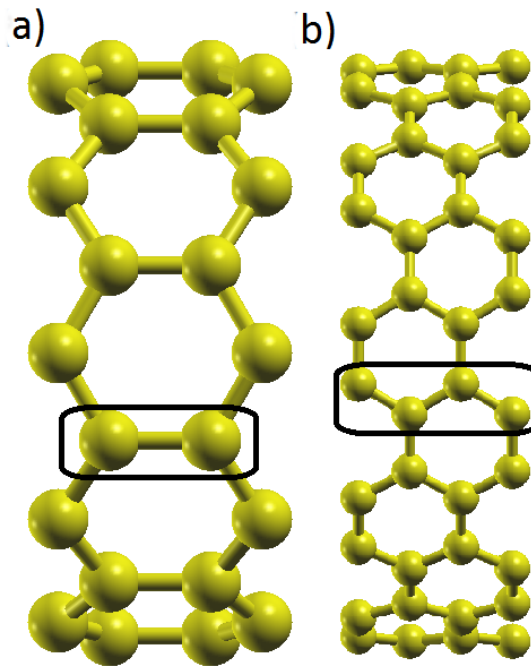


Figura 3.7: Tubos a) armchair e b) zigzag. Podemos ver, nos quadros em destaque, a direção das ligações C-C.

$e = 0,16$, a estrutura BC_3N com 16 átomos de B, 48 de C e 16 de N e $e = 0,10$ e, finalmente, a estrutura BC_8N com 8 átomos de B, 64 de C e 8 de N e $e = 0,11$. Podemos perceber que para estruturas (10,10) a variação da composição causa variações em seu diâmetro. Pela Figura 3.4 observamos que a deformação depende do tamanho das faixas C e BN, onde o nanotubo com maior faixas de BN não apresentou uma grande deformação. Conforme o tamanho da faixa de C cresce em relação a faixa de BN, a estrutura mostrou um achatamento nas faixas de C e as faixas de BN mais enroladas (estrutura $B_3C_4N_3$). Com o aumento das faixas de C, a estrutura apresentou um achatamento menor em relação a estrutura com maior deformação ($B_3C_4N_3$). Vale notar que para um diâmetro de 6,4 Å, estequiometria BC_2N e mesmo arranjo de separação em faixas de C e BN opostas, foi observado por Machado e colaboradores (MACHADO et al., 2011) uma excentricidade igual a 0,55. Isto indica que, para estruturas $B_xC_yN_z$ armchair com esta organização deve existir um limite inferior de diâmetro para o qual a deformação começa a aparecer de maneira mais pronunciada.

Por outro lado, para os nanotubos de quiralidade (10,0) com diferentes estequiometrias (resultados na Tabela 3.4), observamos que as estruturas B_2CN_2 com 16 átomos de B, 8 de C e 16 de N, $B_3C_4N_3$ com 12 átomos de B, 16 de C e 12 de N, BC_3N com 8 átomos de B, 24 de C e 8 de N e BC_8N com 4 átomos de B, 32 de C e 4 de N apresentam deformações muito maiores e iguais a 0,29, 0,52, 0,49 e 0,45, respectivamente. Tal deformação mais pronunciada pode ser associ-

Tabela 3.4: Comparação dos diâmetros antes e depois da otimização para compostos $B_xC_yN_z$ zigzag com diferentes diâmetros iniciais. Da esquerda para direita, temos os vetores quirais dos tubos estudados, a estequiometria, o diâmetro inicial DI , os diâmetros finais D_{B-N} e D_{C-C} e a excentricidade e . A unidade dos valores de diâmetro é dada em Å.

Tubo	Estequiometria	C	B	N	DI	D_{B-N}	D_{C-C}	e
(10,0)	B_2CN_2	8	16	16	7,83	8,16	7,70	0,29
	$B_3C_4N_3$	16	12	12	7,83	8,57	7,32	0,52
	BC_3N	24	8	8	7,83	8,56	7,46	0,49
	BC_8N	32	4	4	7,83	8,49	7,59	0,45

ada, em parte, ao pequeno diâmetro destes tubos, se comparados aos (10,10). Podemos perceber pela Figura 3.4 que a deformação depende do tamanho das faixas C e BN. Conforme as faixas de BN são maiores em relação as faixas de C, a estrutura não apresenta uma grande deformação. Quando o tamanho das faixas de BN diminuem e as faixas de C aumentam, a estrutura acaba apresentando uma configuração mais achatada (no caso, a estrutura $B_3C_4N_3$). Conforme as faixas de BN continuam diminuindo e as de C crescendo (no caso, as estruturas BC_3N e BC_8N), a deformação apresentada é menor em relação a deformação da estrutura $B_3C_4N_3$. Além disso, tais estruturas contam com a maior liberdade de deformação associada aos tubos zigzag. Comparando novamente com o resultado de Machado e colaboradores (MACHADO et al., 2011), um nanotubo BC_2N (8,0) composto por faixas opostas de C e BN apresentou $e = 0,52$. Este valor é da mesma ordem dos observados para os nossos tubos (10,0) e exatamente o mesmo obtido para o sistema $B_3C_4N_3$.

Após feita a análise, percebemos que todas as estruturas $B_xC_yN_z$ formadas por faixas de C e BN apresentaram deformações em sua estrutura circular uniforme, exibindo assim uma forma elíptica. Para os tubos de menor diâmetro, a deformação em geral foi maior, onde as faixas de C se apresentaram mais próximas e planas em relação as faixas de BN, variando a excentricidade em relação a estequiometria. Para os tubos com maior diâmetro também ocorreram deformações, porém desta vez a distância entre as faixas de BN foi menor que a distância das faixas de C. E para a estrutura de maior diâmetro estudada, no caso a BC_8N (40,40), foi possível visualizar as faixas de BN mais planas em algumas partes preferindo se curvar mais intensamente em alguns pontos. Podemos explicar a forma mais plana do C nas menores estruturas estudadas ((10,10), (20,20), (10,0) e (20,0)) devido a maior estabilidade do grafite em relação ao plano de nitreto de boro hexagonal. Desta forma, energeticamente é favorável para a estrutura apresentar as faixas de C mais planas (dependendo do tamanho das faixas de C em relação as de BN). Porém, conforme o aumento do diâmetro naturalmente as paredes do nanotubo se tornam mais planas. Com um enrolamento menos intenso (caso dos nanotubos (30,30), (40,40), (30,0) e (40,0)), o nitreto de boro hexagonal tende a se tornar mais plano, fazendo a estrutura

apresentar uma menor distância das faixas de BN em relação as faixas de C exibindo um pequeno valor de excentricidade com o índice i . O comportamento do BN não acontece apenas para tubos $B_xC_yN_z$, mas também ocorre para estruturas puras de BN, como no nanotubo (40,40) de BN onde a parede do tubo se tornou mais plano em alguns pedaços e curvando-se mais intensamente em alguns pontos. Energeticamente, para o nitreto de boro é preferível manter algumas de suas partes mais planas e enrolar intensamente outras do que se manter enrolado de uma maneira uniforme.

Além deste resultado, também percebemos que as estruturas $B_xC_yN_z$ zigzag apresentam maior flexibilidade para se deformarem do que as estruturas armchair. Este resultado pode ser explicado devido ao efeito de dobradiça presente na estrutura zigzag, em que as ligações de C-C perpendiculares a deformação permitem mais liberdade que as ligações dos átomos nas estruturas armchair.

3.2 Análise Energética

Para investigarmos a estabilidade dos tubos, calculamos as suas energias de coesão e formação. O primeiro cálculo é feito de acordo com a equação

$$E_c = -[E_t - [(n_B E_B) + (n_C E_C) + (n_N E_N)]], \quad (3.2)$$

onde E_c é a energia de coesão, E_t a energia total do tubo após a otimização, n_B , n_C e n_N indicam o número de átomos de boro, carbono e nitrogênio no tubo e E_B , E_C , E_N as energias dos átomos livres de boro, carbono e nitrogênio, respectivamente.

Para podermos comparar compostos que não contenham o mesmo número de átomos, podemos utilizar a Equação 3.3, que nos permite comparar a energia de coesão de todos os tubos, pois com ela fazemos uma média por átomo, da energia de coesão que cada átomo ganha ou perde ao se ligar. Quanto maior este valor mais estável é o composto.

$$E_{c_a} = \frac{E_c}{n_T}. \quad (3.3)$$

Pela Equação 3.3, E_{c_a} é a energia de coesão por átomo, n_T é o número total de átomos (onde $n_T = n_C + n_B + n_N$) e E_c a energia de coesão calculada com a Equação 3.2. Utilizando a Equação 3.3, foi possível encontrar os resultados para a energia de coesão, por átomo, que estão dispostos desde a Tabela 3.5 até a Tabela 3.9. Temos que quanto maior o valor de E_{c_a} , mais estável será o nanotubo.

Tabela 3.5: Tabela com as energias de coesão por átomo. Da esquerda para direita, temos a estequiometria e sua respectiva energia de coesão por átomo. Os valores de E_{ca} são dados em eV.

Estequiometria	Tubo	E_{ca}	Tubo	E_{ca}
C	(10,10)	9,17	(10,0)	9,09
	(20,20)	9,20	(20,0)	9,19
	(30,30)	9,21	(30,0)	9,21
	(40,40)	9,21	(40,0)	9,21
BN	(10,10)	14,85	(10,0)	14,81
	(20,20)	14,87	(20,0)	14,87
	(30,30)	14,87	(30,0)	14,88
	(40,40)	14,87	(40,0)	14,89

Também realizamos cálculos da energia de formação para todas as estruturas estudadas. Para calcularmos a energia de formação, utilizamos a equação 3.4.

$$E_f = [E_t - n_{BN}^{par} \mu_{BN}^{tubo} - n_{CC}^{par} \mu_{CC}^{tubo}] \quad (3.4)$$

Na equação 3.4, temos que E_t é a energia total do tubo após a otimização, n_{CC}^{par} e n_{BN}^{par} são os números de pares de C-C e B-N nas estruturas, e μ_{CC}^{tubo} e μ_{BN}^{tubo} são os potenciais químicos de um par de C-C ou B-N. Os valores de μ_{CC}^{tubo} e μ_{BN}^{tubo} são respectivamente -309,86 eV e -362,27 eV. Estes valores são referentes a um par de C-C e B-N de átomos que formam uma folha infinita estruturada hexagonalmente. Estes valores foram encontrados através da otimização de um plano infinito de C e BN, respectivamente.

A ideia em realizar a análise da energia de formação é comparar a energia de uma estrutura tubular formada por átomos de B, C e N com a energia de pares de átomos de C-C e B-N arranjados em hexágonos numa folha plana, configuração mais estável destas estruturas com ligações hexagonais. Análoga a análise da energia de coesão, podemos dividir a energia de formação pelo número total de átomos, possibilitando assim comparar nanotubos de diferentes diâmetros e estequiometrias. Isso pode ser feito utilizando a equação 3.5.

$$E_{fa} = \frac{E_f}{n_T}. \quad (3.5)$$

Quanto mais próximo de zero for a energia de formação por átomo E_{fa} , mais estáveis serão os nanotubos. Os valores encontrados utilizando a Equação 3.5 podem ser visualizados nas Tabelas de 3.6 a 3.9. Temos que quanto menor for o valor de E_{fa} , mais estável será o nanotubo.

Como podemos ver inicialmente, observando os valores de E_{ca} das Tabelas 3.5 a 3.9, tubos com estequiometria $B_x C_y N_z$ são mais estáveis que tubos de C e menos estáveis que tubos de

BN. Este resultado mostra ser vantajoso misturar os três elementos químicos para formar uma estrutura com estabilidade intermediária, desde que haja alguma vantagem do ponto de vista do comportamento eletrônico, ou seja, desde que possamos ter um maior controle de propriedades eletrônicas destes materiais.

Vários fatores influenciam a estabilidade das estruturas $B_xC_yN_z$: a estequiometria, o diâmetro, o tipo e número de ligações químicas e a deformação (excentricidade). A seguir iremos elencar a ordem de importância destes fatores para os nanotubos por nós estudados.

Tabela 3.6: Tabela com as energias de coesão por átomo e energias de formação por átomo dos tubos $B_xC_yN_z$ armchair. Da esquerda para direita, temos os vetores quirais, a estequiometria, o número de ligações e seus tipos, energia de coesão por átomo (E_{ca}), energia de formação por átomo (E_{fa}) e a excentricidade (e).

Tubo	Estequiometria	C-C	B-N	C-B	C-N	E_{ca} (eV)	E_{fa} (eV)	e
(10,10)	B_2CN_2	14	62	2	2	13,65	0,07	0,05
	$B_3C_4N_3$	30	46	2	2	12,51	0,08	0,16
	BC_3N	46	30	2	2	11,37	0,09	0,10
	BC_8N	62	14	2	2	10,24	0,10	0,11

De todas as estruturas $B_xC_yN_z$ estudadas, a que apresentou a maior estabilidade foi a B_2CN_2 (10,10) ($E_{ca} = 13,65$ eV). Podemos comparar este tubo com os demais (10,10) em uma escala de número de átomos e número de ligações BN, variando desde um extremo superior, o tubo BN puro, até o extremo inferior, considerando um tubo puramente de C, conforme a Tabela 3.6. Comparando o tubo B_2CN_2 (10,10) (62 ligações B-N e 14 C-C) com o tubo de BN, com $E_{ca} = 14,81$ eV, observamos uma vantagem energética de $E_{ca} = 1,16$ eV/átomo em favor do tubo de BN. Já quando comparamos o tubo B_2CN_2 com o $B_3C_4N_3$ (46 ligações B-N e 30 C-C), o BC_3N (30 ligações B-N e 46 C-C) e o BC_8N (14 B-N e 62 C-C), temos vantagens (para o tubo B_2CN_2) de 1,14, 2,28 e 3,41 eV/átomo, respectivamente. Podemos associar tal diferença energética quase que totalmente a presença de átomos e ligações de BN, uma vez que todas as estruturas tem o mesmo diâmetro inicial, o mesmo número de ligações C-N e C-B e valores baixos e próximos de e . Podemos ter uma ideia da importância ou peso do número de átomos e ligações BN nestas estruturas se observarmos o tubo B_2CN_2 (10,0), com $E_{ca} = 13,58$ eV. Tal tubo apresenta um diâmetro um pouco maior que a metade do tubo (10,10), o dobro de ligações C-N e C-B e uma diferença na E_{ca} de 0,07 eV/átomo. É claro, que a maior excentricidade do tubo (10,0) colabora para sua estabilidade.

Comparando este tubo B_2CN_2 (10,0) (52 ligações B-N e 10 C-C) com o tubo $B_3C_4N_3$ (38 ligações B-N e 24 C-C), o tubo BC_3N (24 ligações B-N e 38 C-C) e o tubo BC_8N (24 ligações B-N e 52 C-C) de mesma quiralidade (10,0), percebemos uma vantagem de 1,15, 2,29, 3,43

Tabela 3.7: Tabela com as energias de coesão por átomo e energias de formação por átomo dos tubos $B_xC_yN_z$ zigzag. Da esquerda para direita, temos os vetores quirais, a estequiometria, o número de ligações e seus tipos, energia de coesão por átomo (E_{c_a}), energia de formação por átomo (E_{f_a}) e a excentricidade (e).

Tubo	Estequiometria	C-C	B-N	C-B	C-N	E_{c_a} (eV)	E_{f_a} (eV)	e
(10,0)	B_2CN_2	10	52	4	4	13,58	0,14	0,29
	$B_3C_4N_3$	24	38	4	4	12,43	0,16	0,52
	BC_3N	38	24	4	4	11,29	0,18	0,49
	BC_8N	52	10	4	4	10,15	0,19	0,45

eV/átomo, respectivamente, para o tubo B_2CN_2 . Análogo para o caso dos tubos (10,10), também podemos associar a diferença energética devido quase que totalmente ao número de átomos e ligações BN uma vez que os tubos (10,0) possuem o mesmo diâmetro, o mesmo número de ligações C-N e C-B e valores próximos de e .

Tabela 3.8: Tabela com as energias de coesão por átomo e energias de formação por átomo dos tubos BC_8N armchair. Da esquerda para direita, temos os vetores quirais, a estequiometria, o número de ligações e seus tipos, energia de coesão por átomo (E_{c_a}), energia de formação por átomo (E_{f_a}) e a excentricidade (e).

Tubo	Estequiometria	C-C	B-N	C-B	C-N	E_{c_a} (eV)	E_{f_a} (eV)	e
(10,10)	BC_8N	62	14	2	2	10,24	0,10	0,11
(20,20)	BC_8N	126	30	2	2	10,30	0,03	0,08
(30,30)	BC_8N	190	46	2	2	10,32	0,02	0,12i
(40,40)	BC_8N	254	62	2	2	10,32	0,01	0,11i

Além destas estruturas, também podemos comparar nanotubos com mesma estequiometria, como no caso dos BC_8N , onde variamos o diâmetro para poder estudar o comportamento da energia em relação a este fator. Comparando agora a nanoestrutura (40,40) BC_8N ($E_{c_a} = 10,32$ eV, 62 ligações B-N e 254 ligações C-C) com a (30,30) BC_8N ($E_{c_a} = 10,32$ eV, 46 ligações B-N e 190 ligações C-C), com a (20,20) ($E_{c_a} = 10,30$ eV, 30 ligações B-N e 126 ligações C-C) e com a (10,10) ($E_{c_a} = 10,24$ eV, 14 ligações B-N e 62 ligações C-C), obtemos as seguintes relações energéticas: $E_{c_a}^{(40,40)} - E_{c_a}^{(30,30)} = 0$, $E_{c_a}^{(40,40)} - E_{c_a}^{(20,20)} = 0,02$ eV/átomo e $E_{c_a}^{(40,40)} - E_{c_a}^{(10,10)} = 0,08$ eV/átomo. Comparando os nanotubos BC_8N mais estáveis com os tubos (30,30) C e (40,40) C (ambas com $E_{c_a} = 9,21$ eV), observamos que a existência de átomos de B e N nas estruturas colaborou para favorecimento energético das estruturas mistas em cerca de $E_{c_a} = 1,11$ eV/átomo. Além desse fator, também deve-se levar em conta a deformação presente nas estruturas como fator de diminuição da energia. Diferente das estruturas com mesma estequiometria, onde o aumento de átomos de C ou BN gera uma diminuição de BN ou C, o aumento do diâmetro gera um aumento proporcional do número de átomos de B, C e N. Logo

seria esperado que o aumento do diâmetro sempre gerasse um aumento de estabilidade, o que não ocorreu devido a uma saturação do valor de E_{ca} em 10,32 eV para estruturas armchair com diâmetros à partir de 40,69 Å. Entretanto, é interessante ressaltar que as estruturas BC_8N (30,30) e (40,40) apresentaram distâncias menores entre as faixas de BN enquanto as demais apresentaram o contrário. Todas essas deformações estão relacionadas a uma configuração de maior estabilidade.

Tabela 3.9: Tabela com as energias de coesão por átomo e energias de formação por átomo dos tubos BC_8N zigzag. Da esquerda para direita, temos os vetores quirais, a estequiometria, o número de ligações e seus tipos, energia de coesão por átomo (E_{ca}), energia de formação por átomo (E_{fa}) e a excentricidade (e).

Tubo	Estequiometria	C-C	B-N	C-B	C-N	E_{ca} (eV)	E_{fa} (eV)	e
(10,0)	BC_8N	52	10	4	4	10,15	0,19	0,45
(20,0)	BC_8N	108	24	4	4	10,27	0,06	0,12
(30,0)	BC_8N	164	38	4	4	10,31	0,03	0,15i
(40,0)	BC_8N	220	52	4	4	10,32	0,01	0,16i

Comparando agora a estrutura (40,0) BC_8N ($E_{ca} = 10,32$ eV/átomo, 52 ligações B-N e 220 ligações C-C) com a (30,0) BC_8N ($E_{ca} = 10,31$ eV/átomo, 38 ligações B-N e 164 ligações C-C), com a (20,0) BC_8N ($E_{ca} = 10,27$ eV/átomo, 24 ligações B-N e 108 ligações C-C) e com a (10,0) BC_8N ($E_{ca} = 10,15$ eV/átomo, 10 ligações B-N e 52 ligações C-C), encontramos diferenças de $E_{ca}^{(40,0)} - E_{ca}^{(30,0)} = 0,01$ eV/átomo, $E_{ca}^{(40,0)} - E_{ca}^{(20,0)} = 0,05$ eV/átomo e $E_{ca}^{(40,0)} - E_{ca}^{(10,0)} = 0,17$ eV/átomo. Então podemos perceber que assim como para as estruturas BC_8N armchair, o aumento do diâmetro aumenta o número de ligações favoráveis C-C e B-N e mantendo fixo o número de ligações desfavoráveis C-B e C-N (4 de cada tipo para cada nanotubo), aumentando desse modo a estabilidade do nanotubo. Além disso, outro fator que também é responsável pela estabilidade é a deformação nas estruturas, onde os tubos (10,0) e (20,0) apresentaram distâncias menores entre as paredes de C enquanto os tubos (30,0) e (40,0) apresentaram distâncias menores entre as faixas de BN. Considerando o papel da deformação na estabilidade destas estruturas, chamamos atenção para o tubo (10,0), com diâmetro bastante inferior aos demais e com energia de coesão da mesma ordem, porém com deformação bastante acentuada. Este resultado reforça a ideia de que para tubos de diâmetros pequenos (menores que 8 Å) a deformação tem papel estabilizador. Ainda analisando os tubos zigzag, a maior estrutura por nós estudada, a (40,0) BC_8N , com diâmetro inicial de 31,32 Å, apresentou o mesmo valor de E_{ca} observado para as estruturas (30,30) e (40,40) BC_8N (10,32 eV). Através destes dados podemos inferir que nanotubos BC_8N com diâmetro maiores que 31,32 Å devem apresentar um valor de fixo (saturado) de E_{ca} . Este mesmo comportamento ocorreu para as estruturas puras de C e BN, onde as estruturas com diâmetro maior que 31,32 Å apresentaram valores muito próximos para E_{ca} (9,21

eV/átomo e 14,88 eV/átomo, respectivamente).

Iremos comparar agora os tubos BC_8N armchair e zigzag com valores de diâmetros similares. Como primeiro caso temos os tubos (10,10), com DI de 13,60 Å, e (20,0), com DI de 15,66 Å. Pode-se observar que o tubo BC_8N (20,0) apresenta $E_{ca} = 10,27$ eV, tendo 24 ligações B-N, 108 C-C e $e=0,12$, enquanto o tubo BC_8N (10,10) tem $E_{ca} = 10,24$ eV, com 14 ligações B-N, 62 C-C e $e=0,11$. Assim sendo, existe uma grande proximidade entre os valores de E_{ca} , sendo o (20,0) 0,03 eV/átomo mais estável que o (10,10). Esta diferença de energia está em parte associada com o diâmetro levemente maior do tubo (20,0), bem como com o número e tipo de ligações presentes em cada estrutura. Tomando uma relação $N_{rel} = N_{B-N}/N_{C-C}$, onde N_{B-N} é o número de ligações B-N e N_{C-C} é o número de ligações C-C, temos $N_{rel} = 4.5$ para o tubo (20,0) e $N_{rel} = 4.4$ para o (10,0). Isto deve ser compensado, em parte, pelo número superior de ligações C-B e C-N para o tubo (20,0). Fazendo outra comparação para diâmetros próximos, temos os compostos BC_8N (20,20) com $DI = 27,14$ Å, 30 ligações B-N e 126 C-C e o (40,0) com $DI = 31,32$ Å, 52 ligações B-N e 220 C-C. Além dos diâmetros próximos e da mesma estequiometria e mesmo número de átomos por célula unitária (160 átomos), as E_{ca} para estes compostos foram bastante próximas, com uma pequena vantagem para o tubo de maior diâmetro. Novamente, podemos associar esta maior estabilidade ao maior número de ligações B-N e C-C e também ao maior diâmetro da estrutura (40,0). É interessante notar que a excentricidade neste caso foi diferente para os tubos, onde o tubo armchair apresentou distância menor entre as faixas de C.

Iremos agora analisar o comportamento da energia de formação para as estruturas estudadas, primeiro para estruturas com a mesma estequiometria e a seguir para tubos com o mesmo diâmetro. Começando com os tubos BC_8N , temos que as estruturas mais estáveis foram as de maior diâmetro ((40,0) com $DI = 31,32$ Å e (40,40) com $DI = 54,25$ Å) com $E_{fa} = 0,01$ eV. Estes resultados, como esperado, estão de acordo com os observados para E_{ca} . Estes tubos são formados por um grande número de ligações favoráveis (52 ligações B-N e 220 C-C e 62 B-N e 254 C-C, respectivamente), mantendo um pequeno número fixo de ligações desfavoráveis (8 para o zigzag e 4 para o armchair). Estas duas estruturas apresentaram deformação tipo i, apresentando excentricidades de 0,16i e 0,11i, respectivamente, como consequência de uma configuração mais estável.

Fazendo uma comparação das estruturas BC_8N (40,40) ($E_{fa} = 0,01$ eV) com a (30,30) ($E_{fa} = 0,02$ eV), com a (20,20) ($E_{fa} = 0,03$ eV) e com a (10,10) ($E_{fa} = 0,10$ eV), encontramos $E_{fa}^{(40,40)} - E_{fa}^{(30,30)} = 0,01$, $E_{fa}^{(40,40)} - E_{fa}^{(20,20)} = 0,02$ e $E_{fa}^{(40,40)} - E_{fa}^{(10,10)} = 0,09$ eV/átomo. Logo, conseguimos perceber a mesma tendência de estabilidade encontrada para E_{ca} em relação

ao aumento do diâmetro e o número de ligações C-C e B-N. É importante notar que as estruturas apresentam pequenas deformações uma vez que seu diâmetro é relativamente grande.

O resultado de estabilidade acima apresentado é análogo quando comparamos as estruturas BC_8N zigzag. Comparando a (40,0) ($E_{fa}=0,01$ eV, 52 ligações B-N e 220 C-C) com a (30,0) ($E_{fa}=0,03$ eV, 38 ligações B-N e 164 C-C), com a (20,0) ($E_{fa}=0,06$ eV, 24 ligações B-N e 108 C-C) e com a (10,0) ($E_{fa} = 0,19$ eV, 10 ligações B-N e 52 C-C), encontramos diferenças de energia de $E_{fa}^{(40,0)} - E_{fa}^{(30,0)} = 0,02$ eV/átomo, $E_{fa}^{(40,0)} - E_{fa}^{(20,0)} = 0,05$ eV/átomo e $E_{fa}^{(40,0)} - E_{fa}^{(10,0)} = 0,18$ eV/átomo. A relação de maior estabilidade em função do maior diâmetro e maior número de ligações favoráveis se comprova novamente para essas estruturas.

Fazendo uma comparação de estabilidade para estruturas com diferentes estequiometrias e mesmos vetores quirais (10,10), temos a B_2CN_2 com $E_{fa} = 0,07$ eV/átomo, 62 ligações B-N e 14 C-C, a $B_3C_4N_3$ com $E_{fa} = 0,08$ eV/átomo, 46 ligações B-N e 30 C-C, a BC_3N com $E_{fa} = 0,09$ eV/átomo, 30 ligações B-N e 46 C-C e a BC_8N com $E_{fa} = 0,10$ eV/átomo, 14 ligações B-N e 62 C-C. A ordem de estabilidade está relacionada com o maior número de ligações de B-N, conforme este número decresce a estabilidade decresce também (lembrando que neste caso o número de ligações C-B e C-N são fixos). Em relação a excentricidade, todas essas estruturas apresentaram deformações similares que colaboraram para a maior estabilidade.

Comparando agora as estruturas (10,0), a que apresentou maior estabilidade foi a B_2CN_2 com $E_{fa} = 0,14$ eV/átomo, 52 ligações B-N e 10 C-C, seguida da $B_3C_4N_3$ com $E_{fa} = 0,16$ eV/átomo, 38 ligações B-N e 24 C-C, da BC_3N com $E_{fa} = 0,18$ eV/átomo, 24 ligações B-N e 38 C-C e da BC_8N com $E_{fa} = 0,19$ eV/átomo, 10 ligações B-N e 52 C-C. Em relação ao número de ligações favoráveis, temos que as estruturas são mais estáveis quanto maior número de ligações B-N elas tiverem (neste caso, o número de ligações desfavoráveis também é fixo). Em relação a excentricidade, todas as estruturas também apresentaram deformação como forma de minimizar a energia.

Através da análise energética pudemos determinar que para as estruturas $B_xC_yN_z$ estudadas há uma dominância da composição, bem como número e tipo de ligações químicas em relação ao diâmetro e deformação das estruturas, quando se trata de determinarmos uma ordem de importância em fatores que afetam a estabilidade dos tubos. No entanto, nota-se que, a medida que os tubos diminuem seu diâmetro, a importância do efeito de deformação cresce.

3.3 Análise Eletrônica

Além da análise energética realizada na seção anterior, obtivemos dados referentes à estrutura eletrônica dos nanotubos, como o *gap* de energia. Os dados na Tabela 3.10 referem-se aos *gaps* de energia encontrados para todos os tubos estudados.

Tabela 3.10: Valores dos *gaps* de energia dos nanotubos estudados. O valor do *gap* é dado em eV.

Vetor quiral	Estequiometria	<i>gap</i>
(10,10)	<i>BN</i>	4,6
(20,20)	<i>BN</i>	4,6
(30,30)	<i>BN</i>	4,7
(40,40)	<i>BN</i>	4,7
(10,0)	<i>BN</i>	3,9
(20,0)	<i>BN</i>	4,5
(30,0)	<i>BN</i>	4,5
(40,0)	<i>BN</i>	4,5
(10,10)	<i>B₂CN₂</i>	0,7
	<i>B₃C₄N₃</i>	0,1
	<i>BC₃N</i>	0,0
	<i>BC₈N</i>	0,0
(20,20)	<i>BC₈N</i>	0,0
(30,30)	<i>BC₈N</i>	0,0
(40,40)	<i>BC₈N</i>	0,0
(10,0)	<i>B₂CN₂</i>	1,2
	<i>B₃C₄N₃</i>	1,2
	<i>BC₃N</i>	1,2
	<i>BC₈N</i>	0,4
(20,0)	<i>BC₈N</i>	0,4
(30,0)	<i>BC₈N</i>	0,4
(40,0)	<i>BC₈N</i>	0,2
(10,10)	<i>C</i>	0,0
(20,20)	<i>C</i>	0,0
(30,30)	<i>C</i>	0,0
(40,40)	<i>C</i>	0,0
(10,0)	<i>C</i>	0,7
(20,0)	<i>C</i>	0,5
(30,0)	<i>C</i>	0,0
(40,0)	<i>C</i>	0,2

Inicialmente comparando a Figura 3.8 e os dados da Tabela 3.10 concluímos que todos os nanotubos *BC₈N* armchair são metálicos. Logo, mesmo as estruturas contendo nitreto de boro em sua estequiometria, as características eletrônicas do carbono se mantiveram constantes para tubos armchair de diferentes diâmetros. Já os *gaps* de energia dos tubos *BC₈N* zigzag são

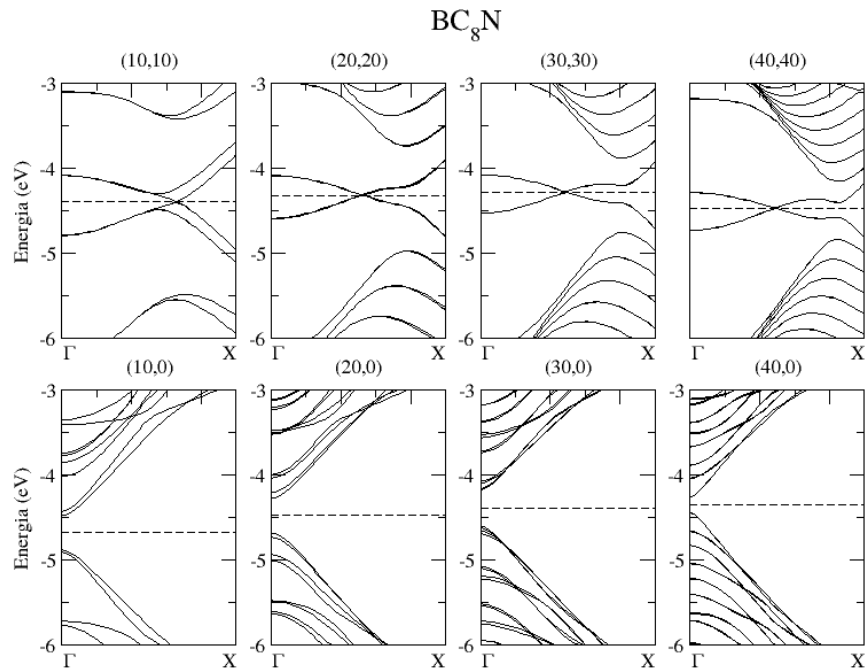


Figura 3.8: Bandas de energia dos nanotubos armchair e zigzag de estequiometria BC_8N . A linha tracejada indica a energia de Fermi.

diretos e tendem a se manter constantes de 0,4 eV quando aumentamos o número de átomos e o diâmetro. Porém esse comportamento não ocorre para o tubo (40,0), que acaba diminuindo o seu *gap* pela metade apresentando o mesmo valor de *gap* do nanotubo de carbono (40,0). Comparando estas estruturas zigzag com as estruturas zigzag de carbono puras, temos que a pequena concentração de nitreto de boro e as deformações colaboraram para que os nanotubos mantivessem o mesmo *gap* de energia de 0,4 eV. Devido o achatamento demonstrado pelo tubo zigzag BC_8N (10,0), esta estrutura mostrou um *gap* de energia menor até mesmo que o *gap* de energia de um nanotubo (10,0) de C. Já o fato da estrutura (30,0) conter nitreto de boro fez com que o tubo apresentasse um *gap* de energia de 0,4 eV, diferente do comportamento eletrônico do nanotubo de carbono (30,0) semimetálico. Já para o nanotubo (40,0) BC_8N , temos que mesmo com a presença de nitreto de boro na estrutura com grande concentração de C, o comportamento eletrônico se mostrou semelhante.

Analisando a Figura 3.9, a Figura 3.10 e a Tabela 3.10, observamos que o *gaps* de energia dos tubos C armchair e dos tubos BN armchair permanecem quase constantes independente do número de átomos e diâmetros, sendo os tubos C desta quiralidade metálicos e os de BN semicondutor. Já para os tubos C zigzag, temos que apenas o tubo (30,0) apresenta um *gap* nulo, resultado já esperado devido a este tubo obedecer a regra de quiralidade múltipla de três discutida anteriormente. Já os demais tubos C zigzag estudados apresentam um *gap* semicondutor, resultado também esperado para as quiralidades que não são armchair e nem múltiplas

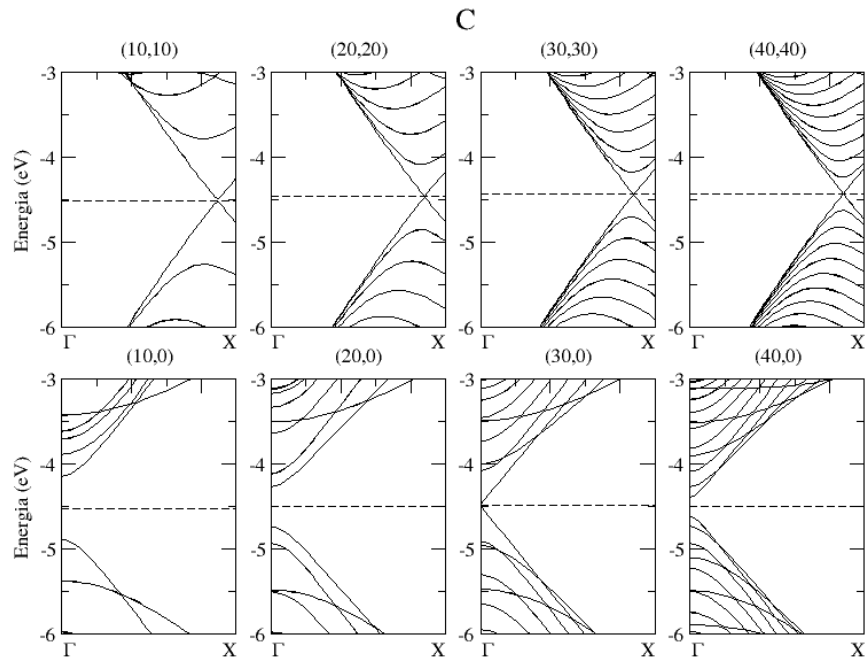


Figura 3.9: Bandas de energia dos nanotubos armchair e zigzag de estequiometria C . A linha tracejada indica a energia de Fermi.

de três. Entretanto, para os tubos BN zigzag, temos que os *gaps* de energia crescem até um determinado valor ao aumentarmos o diâmetro e o número de átomos, como é possível observar

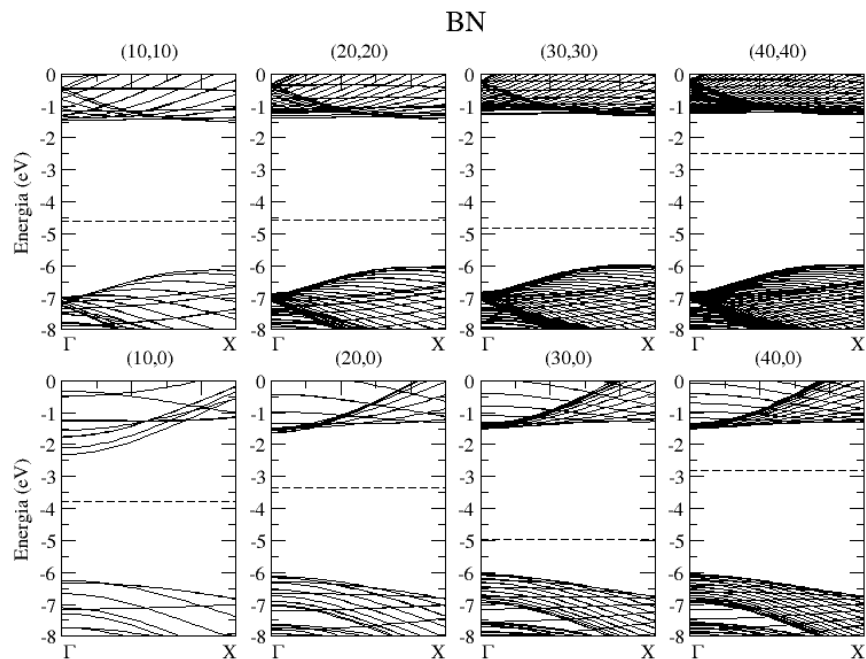


Figura 3.10: Bandas de energia dos nanotubos armchair e zigzag de estequiometria BN . A linha tracejada indica a energia de Fermi.

pelos dados da Tabela 3.10. Observando os valores de *gap*, para os maiores tubos *BN* de ambas quiralidades, temos aproximadamente o mesmo valor de *gap*, resultado esperado e já discutido anteriormente.

Comparando os valores dos *gaps* dos tubos (10,10) com diferentes composições, obtidos da Tabela 3.10 e suas bandas de energia na Figura 3.8 e Figura 3.11, temos que os dois únicos tubos (10,10) que apresentaram *gap* de energia foram o $B_3C_4N_3$ e o B_2CN_2 , tendo característica de ser um semicondutor e *gap* de energia crescendo conforme o aumento da concentração de *BN* na estequiometria. Para as estruturas (10,10) BC_3N e BC_8N , obtemos um *gap* nulo devido ao encontro da banda de condução com a banda de valência em um único ponto, caracterizando estas estruturas como metálicas. Então, percebemos que conforme ocorre um aumento de concentração de nitreto de boro nas estruturas, o comportamento eletrônico das estruturas passam a ser mais semelhante ao comportamento dos nanotubos de nitreto de boro do que o comportamento dos nanotubos de carbono.

Comparando os valores dos *gaps* dos tubos (10,0), o nanotubo BC_8N apresentou um *gap* ligeiramente menor que o dos tubos de estequiometria BC_3N , $B_3C_4N_3$ e B_2CN_2 , onde estes três apresentaram uma abertura do *gap* semelhantes. Então, mesmo as estruturas BC_3N , $B_3C_4N_3$ e B_2CN_2 possuindo diferentes concentrações de nitreto de boro e carbono, o *gap* de energia se manteve constante. Um fator responsável pelo *gap* constante é a deformação nas estruturas.

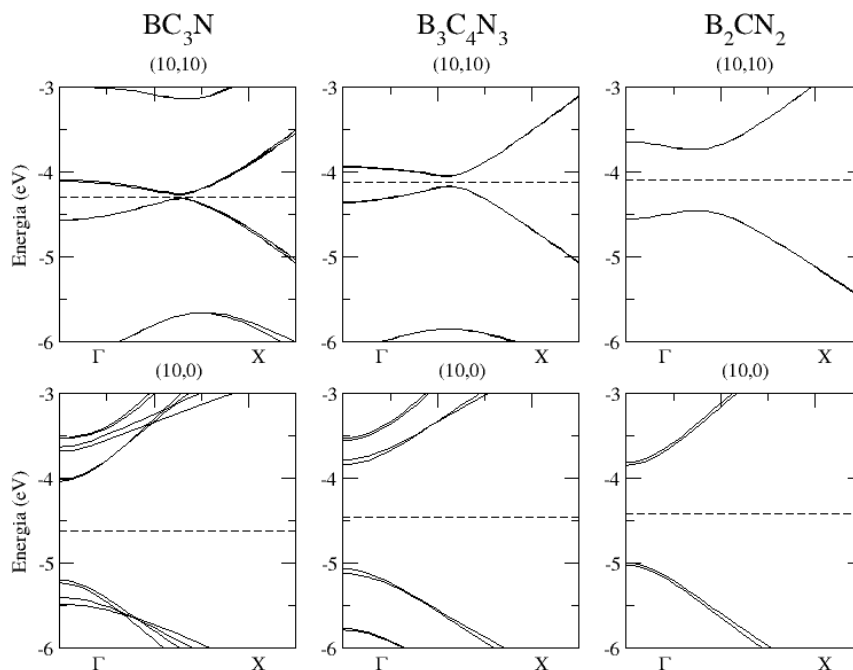


Figura 3.11: Bandas de energia dos nanotubos armchair e zigzag de estequiometrias $B_xC_yN_z$ variadas. A linha tracejada indica a energia de Fermi.

Porém, para a estrutura BC_8N , temos que mesmo o *gap* de energia foi menor do que a das três estruturas $(10,0) B_xC_yN_z$, até mesmo menor do que a do tubo de C puro. A explicação para este comportamento já foi explicado anteriormente. Diferente dos nanotubos zigzag, o aumento do *gap* de energia das nanoestruturas armchair $(10,10)$ ocorre com o aumento de nitreto de boro nas estruturas $B_xC_yN_z$.

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho realizamos cálculos de primeiros princípios, buscando analisar propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas de nanotubos $B_xC_yN_z$ com diferentes estequiometrias (C, BN, BC_8N , $B_3C_4N_3$, B_2CN_2 e BC_3N) e diâmetros (13,60 a 54,25 Å para os armchair e de 7,83 a 31,32 Å para os zigzag) seguindo um padrão onde os tubos apresentavam 2 faixas de BN e 2 faixas de C paralelas aos eixos dos tubos e intercaladas. Em relação a análise estrutural, observamos que os tubos de C e BN puros não apresentaram deformações em seus formatos, exceto o BN (40,40) que se manteve plano em algumas partes e mais curvado em outras. Podemos explicar este efeito devido a ser energeticamente mais favorável para o nitreto de boro se tornar mais plano em algumas partes e mais enrolado em outras do que se manter circular de uma maneira uniforme em nanotubos de grandes diâmetros. Já todas as estruturas $B_xC_yN_z$ estudadas apresentaram deformações, porém, nem todas exibiram o mesmo padrão. As estruturas (10,10), (20,20), (10,0) e (20,0) apresentaram uma menor distância das suas faixas de C, enquanto as estruturas (30,30), (40,40), (30,0) e (40,0) apresentaram uma menor distância de suas faixas de BN. Para as primeiras, sabemos que planos de carbono são mais estáveis que planos de nitreto de boro, ou seja, é mais favorável energeticamente para as estruturas manter as faixas de carbono mais planas deixando curvadas as faixas de BN. Conforme o diâmetro aumenta, as faixas de carbono naturalmente se aproximam de sua condição de maior estabilidade. Já para as duas maiores estruturas zigzag e as duas armchair, a inversão da excentricidade acontece devido as faixas de BN sofrerem um efeito semelhante ao do nanotubo BN (40,40), tornando-as mais planas em relação as faixas de C. Comparando as estruturas $B_xC_yN_z$, para todas quiralidades e diâmetros estudados, observamos deformações com excentricidades maiores para as estruturas zigzag. Este resultado pode ser explicado devido ao efeito das ligações de C agirem como uma espécie de dobradiça nesta quiralidade, possibilitando a estrutura uma maior flexibilidade para se deformar em relação a estruturas armchair.

Já para a parte energética, obtivemos a maior dependência da estabilidade em relação a estequiometria, diâmetro e deformações. Encontramos que tubos de estequiometria com maior concentração de BN tendem a serem mais estáveis do que nanotubos de estequiometrias com

maior concentração de C. Além disso, estruturas com maiores diâmetros tenderam a ser mais estáveis até um determinado tamanho, não apresentando vantagens energéticas para estruturas armchair com diâmetro superior de 40,69 Å e zigzag com diâmetro superior de 31,32 Å. Analisando os nanotubos BC_8N de diferentes diâmetros, percebemos que as duas menores estruturas para cada quiralidade (neste caso, (10,0) e (10,10)) não apresentaram uma grande diferença de energia em relação as maiores ((40,0) e (40,40), respectivamente). A esse resultado atribuímos a deformação apresentada pelos tubos de menores diâmetros como fator importante na estabilidade.

Em relação a análise eletrônica, podemos observar que os tubos armchair BC_8N apresentam um comportamento metálico, enquanto que os zigzag apresentam um *gap* de 0,2 eV a 0,4 eV. Para o tubo BC_8N (10,0), temos que o menor *gap* apresentado em relação ao tubo C (10,0) esta relacionado com a deformação, onde os elétrons das faixas deformadas de carbono interagem mais, além das faixas de carbono da nanoestrutura BC_8N apresentarem um enrolamento similar a tubos de C de maior diâmetro. Já para os tubos de diâmetro fixo com estequiometria variável, temos que conforme ocorre um aumento do número de ligações B-N, ocorre também um aumento do *gap* dos armchair. Porém, para os zigzag, independente da estequiometria $B_xC_yN_z$ o *gap* de energia tende a manter o mesmo valor, próximo de 1,2 eV, diminuindo apenas para a estequiometria BC_8N .

Temos como perspectiva dar continuidade a a análise eletrônica, realizando cálculos de Densidade projetada de estados (PDOS) e cálculos de Densidade local de estados (LDOS). Com os resultados da PDOS, conseguiremos identificar a contribuição para o fundo da banda de condução (lumo) e o topo da banda de valência (homo). Já com os resultados da LDOS conseguiremos identificar exatamente os átomos responsáveis tanto pela homo como pela lumo.

Referências Bibliográficas

- AHMAD, I. et al. Substitutional carbon doping of hexagonal multi-walled boron nitride nanotubes (h-MWBNNTs) via ion implantation. Journal of Nanoparticle Research, v. 16, n. 1, p. 1–8, 2013.
- AZEVEDO, S.; KASCHNY, J. Effect of *BN* domains on the stability and electronic structure of carbon nanotubes. Solid State Communications, v. 168, n. 0, p. 11 – 14, 2013.
- AZEVEDO, S. et al. Stability and electronic structure of $B_xN_yC_z$ nanotubes. J. Phys.: Condens. Matter, v. 18, n. 48, p. 10871–10879, 2006.
- BAI, X. et al. Blue-violet photoluminescence from large-scale highly aligned boron carbonitride nanofibers. Applied Physics Letters, v. 77, n. 1, p. 67–69, 2000.
- BAI, X. et al. Synthesis and field-emission behavior of highly oriented boron carbonitride nanofibers. Applied Physics Letters, v. 76, n. 18, p. 2624, 2000.
- BAKER, R. Catalytic growth of carbon filaments. Carbon, v. 27, n. 3, p. 315–323, 1989.
- BARBOSA, R.; BAIERLE, R. Fluorination of BCN nanostructures: A first principles study. Thin Solid Films, v. 551, n. 0, p. 136 – 141, 2014.
- BARBOSA, R. et al. First principles study of native defects in a graphitic BC_2N monolayer. Thin Solid Films, v. 518, n. 15, p. 4356–4362, 2010.
- BINNIG, G. et al. Tunneling through a controllable vacuum gap. Applied Physics Letters, v. 40, n. 2, p. 178–180, 1982.
- BINNIG, G. et al. Atomic force microscope. Physical Review Letters, v. 56, n. 9, p. 930, 1986.
- BLASE, X. et al. Stability and band gap constancy of boron nitride nanotubes. Europhys. Lett., v. 28, n. 5, p. 335, 1994.
- BLASE, X. et al. Theory of composite $B_xC_yN_z$ nanotube heterojunctions. Applied physics letters, v. 70, p. 197, 1997.
- BLASE, X. et al. Structural and electronic properties of composite $B_xC_yN_z$ nanotubes and heterojunctions. Applied Physics A, v. 68, n. 3, p. 293, 1999.
- CARVALHO, A. Estrutura eletrônica de nanotubos de nitreto de carbono. Tese (Doutorado) — Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 2004.
- CARVALHO, A. et al. Density of states of helically symmetric boron carbon nitride nanotubes. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 26, n. 1, p. 015303, 2014.

- CEPERLEY, D. M. et al. Ground state of the electron gas by a stochastic method. Physical Review Letters, v. 45, n. 7, p. 566, 1980.
- CHOPRA, N. G. et al. Boron nitride nanotubes. Science, v. 269, n. 5226, p. 966–967, 1995.
- CHOPRA, N. G. et al. Measurement of the elastic modulus of a multi-wall boron nitride nanotube. Solid State Communications, v. 105, n. 5, p. 297–300, 1998.
- CZERW et al. Tunneling microscopy and spectroscopy of multiwalled boron nitride nanotubes. Applied Physics Letters, v. 83, n. 8, p. 1617–1619, 2003.
- DREXLER, K. E. Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation. Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 78, n. 9, p. 5275–5278, 1981.
- EBBESEN, T. et al. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. Nature, p. 54–56, 1996.
- FERMI, E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. Zeitschrift für Physik, v. 48, n. 1-2, p. 73–79, 1928.
- FEYNMAN, R. P. There's plenty of room at the bottom. Engineering and Science, v. 23, n. 5, p. 22, 1960.
- FOCK, V. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. Zeitschrift für Physik, v. 61, n. 1-2, p. 126–148, 1930.
- FREITAS, A. Estudo por primeiros princípios de nanoestruturas com composição BC_4N . Monografia (Bacharel em Física) – Universidade estadual de Feira de Santana, Feira de Santana, BA, 2010.
- FUENTES et al. Electronic structure of multiwall boron nitride nanotubes. Physical Review B, v. 67, n. 3, p. 035429, 2003.
- GOLBERG, D. et al. Semiconducting B-C-N nanotubes with few layers. Chemical physics letters, v. 359, n. 3, p. 220–228, 2002.
- GONÇALVES, R. et al. Structural and electronic properties of $B_xC_yN_z$ nanoribbons: A first principles study. Solid State Communications, v. 175, n. 0, p. 132–138, 2013.
- HAMANN, D. et al. Norm-conserving pseudopotentials. Physical Review Letters, v. 43, n. 20, p. 1494–1497, 1979.
- HARRIS, P. J.; HARRIS, P. J. F. Carbon nanotubes and related structures: new materials for the twenty-first century. [S.l.]: Cambridge university press, 2001.
- HARTREE, D. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In: CAMBRIDGE UNIV PRESS. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. [S.l.], 1928. v. 24, n. 1, p. 89–110.
- HOHENBERG, P. et al. Inhomogeneous electron gas. Physical Review, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.

- IJIMA, S. et al. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.
- KERKER, G. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. Journal of Physics C: Solid State Physics, v. 13, n. 9, p. L189, 1980.
- KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. Efficacious form for model pseudopotentials. Physical Review Letters, v. 48, n. 20, p. 1425, 1982.
- KOHN, W. et al. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical Review, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- KOKALJ, A. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. Computational Materials Science, v. 28, n. 2, p. 155–168, 2003.
- KRISHNAN, A. et al. Young's modulus of single-walled nanotubes. Physical Review B, v. 58, n. 20, p. 14013, 1998.
- KROTO, H. et al. C 60: buckminsterfullerene. Nature, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 1985.
- LEE, C. et al. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Physical Review B, v. 37, n. 2, p. 785, 1988.
- LIN, T.-W. et al. Converting graphene oxide monolayers into boron carbonitride nanosheets by substitutional doping. Small, v. 8, n. 9, p. 1384–1391, 2012.
- LIU, C. et al. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature. Science, v. 286, n. 5442, p. 1127–1129, 1999.
- MACHADO, M. et al. The influence of the stacking orientation of C and BN stripes in the structure, energetics, and electronic properties of BC₂N nanotubes. Nanotechnology, v. 22, n. 20, p. 205706, 2011.
- MATOS, M. et al. On the structural properties of B – C – N nanotubes. Solid State Communications, v. 149, n. 5, p. 222–226, 2009.
- MIYAMOTO, Y. et al. Chiral tubules of hexagonal BC₂N. Physical Review B, v. 50, n. 7, p. 4976, 1994.
- ODOM, T. W. et al. Scanning probe microscopy studies of carbon nanotubes. In: Carbon Nanotubes. [S.l.]: Springer, 2001. p. 173–211.
- PAYNE, M. C. et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. Reviews of Modern Physics, v. 64, n. 4, p. 1045, 1992.
- PERDEW, J. et al. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. Physical Review B, v. 23, n. 10, p. 5048, 1981.
- PERDEW, J. et al. Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett., v. 77, p. 3865–3868, 1996.
- PERDEW, J. P. et al. Generalized gradient approximation made simple. Physical Review Letters, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.

- PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. Physical Review B, v. 45, n. 23, p. 13244, 1992.
- RUBIO, A. et al. Theory of graphitic boron nitride nanotubes. Physical Review B, v. 49, n. 7, p. 5081, 1994.
- SAITO, R. et al. Physical properties of carbon nanotubes. [S.l.]: World Scientific, 1998.
- SANKEY, O. F.; NIKLEWSKI, D. J. Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. Physical Review B, v. 40, n. 6, p. 3979, 1989.
- SEN, R. et al. B – C – N, C – N and B – N nanotubes produced by the pyrolysis of precursor molecules over *Co* catalysts. Chemical Physics Letters, v. 287, n. 5, p. 671–676, 1998.
- SLATER, J. C. Note on hartree's method. Physical Review, v. 35, n. 2, p. 210, 1930.
- SOLER, J. et al. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 14, n. 11, p. 2745, 2002.
- SUGINO, T. et al. Electron field emission from boron-nitride nanofilms. Applied physics letters, v. 80, n. 19, p. 3602, 2002.
- TAHAN, C. The nanotechnology r(evolution). V Nanoethics: the Ethical and Social Implications of Nanotechnology, ur. Fritz Allhoff, Patrick Lin, James Moor in John Weckert, p. 91–101, 2007.
- THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. In: CAMBRIDGE UNIV PRESS. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. [S.l.], 1927. v. 23, n. 05, p. 542–548.
- TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. Physical Review B, v. 43, n. 3, p. 1993, 1991.
- WATANABE, K. et al. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. Nature Materials, v. 3, n. 6, p. 404–409, 2004.
- WATANABE, M. et al. Bonding characterization of BC₂N thin films. Applied physics letters, v. 68, n. 21, p. 2962–2964, 1996.
- WENG-SIEH, Z. et al. Synthesis of B_xC_yN_z nanotubules. Physical Review B, v. 51, n. 16, p. 11229, 1995.
- YU, J. et al. Semiconducting boron carbonitride nanostructures: Nanotubes and nanofibers. Applied Physics Letters, v. 77, n. 13, p. 1949–1951, 2000.
- ZHANG, Y. et al. Coaxial nanocable: silicon carbide and silicon oxide sheathed with boron nitride and carbon. Science, v. 281, n. 5379, p. 973–975, 1998.

ANEXO A – PRIMEIRO TEOREMA DE HOHEMBERG-KOHN

Seja $\rho(\vec{r})$ a densidade de um estado não degenerado de um certo sistema de n elétrons sujeitos a um potencial externo $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$, caracterizado por uma função de onda Ψ , um Hamiltoniano \hat{H} (dado por $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{v}_{ext}$, onde \hat{T} é a energia cinética, \hat{V} a energia de interação elétrons-elétrons e \hat{v}_{ext} é o potencial externo) e E a energia. Suponhamos também que exista um outro potencial externo $\hat{v}'_{ext}(\vec{r})$, que resulta num Hamiltoniano \hat{H}' num estado Ψ' . Considerando que os dois potenciais externos sejam diferentes e que, ambos gerem a mesma densidade eletrônica, teremos que

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} + \hat{v}_{ext} | \Psi \rangle, \quad (\text{A.1})$$

e

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V} + \hat{v}_{ext} | \Psi' \rangle \quad (\text{A.2})$$

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V} + \hat{v}_{ext} + \hat{v}'_{ext} - \hat{v}_{ext} | \Psi' \rangle. \quad (\text{A.3})$$

Sendo

$$E'_0 = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V} + \hat{v}'_{ext} | \Psi' \rangle, \quad (\text{A.4})$$

teremos:

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | \hat{v}_{ext} - \hat{v}'_{ext} | \Psi' \rangle \quad (\text{A.5})$$

$$E_0 < E'_0 + \int d^3r \rho(\vec{r}) [v_{ext} - v'_{ext}]. \quad (\text{A.6})$$

De forma análoga,

$$E'_0 = \langle \Psi' | \hat{T}' + \hat{V}' + \hat{v}'_{ext} | \Psi' \rangle \quad (\text{A.7})$$

$$E'_0 < \langle \Psi | \hat{T}' + \hat{V}' + \hat{v}'_{ext} + \hat{v}_{ext} - \hat{v}_{ext} | \Psi \rangle. \quad (\text{A.8})$$

Sendo

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T}' + \hat{V}' + \hat{v}_{ext} | \Psi \rangle, \quad (\text{A.9})$$

teremos:

$$E'_0 < E_0 + \langle \Psi | \hat{v}'_{ext} - \hat{v}_{ext} | \Psi \rangle \quad (\text{A.10})$$

$$E'_0 < E_0 + \int d^3r \rho(\vec{r}) [v'_{ext} - v_{ext}] \quad (\text{A.11})$$

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \quad (\text{A.12})$$

Esta equação é uma contradição. Dois potenciais externos v'_{ext} e v_{ext} não podem gerar a mesma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Então, o primeiro teorema nos garante que o potencial externo é um funcional que depende unicamente de $\rho(\vec{r})$. Logo, todas as propriedades fundamentais de um sistema podem ser calculados à partir da densidade eletrônica do estado fundamental.

ANEXO B – SEGUNDO TEOREMA DE HOHEMBERG-KOHN

A energia do sistema pode ser encontrada a partir de

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} + \hat{v}_{ext} | \Psi \rangle \quad (\text{B.1})$$

$$E = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{v}_{ext} | \Psi \rangle \quad (\text{B.2})$$

$$E = \hat{F}_{[HK]}[\rho] + \langle \Psi | \hat{v}_{ext} | \Psi \rangle \quad (\text{B.3})$$

$$E = \hat{F}_{[HK]}[\rho] + \int d^3r \rho(\vec{r}) v_{ext} \quad (\text{B.4})$$

onde

$$\hat{F}_{[HK]} = \hat{T}[\rho] + \hat{V}[\rho], \quad (\text{B.5})$$

e também

$$\hat{V}[\rho] = \hat{J}[\rho] + \text{termo não clássico}, \quad (\text{B.6})$$

onde $J[\rho]$ é o termo clássico de repulsão e o termo não clássico é a energia de troca e correlação. A equação B.5 é chamado de funcional de Hohenberg e Kohn, sendo válido para qualquer sistema eletrônico independente do potencial externo. Sendo ρ_0 a densidade do estado fundamental, teremos que $\rho \neq \rho_0 \rightarrow \psi \neq \psi_0$, ou seja, $E > E_0$.

Análogo a Equação B.3, temos que a energia do estado fundamental para este sistema deve ser dada por

$$E[\rho_0] = \hat{F}_{[HK]}[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{v}_{ext} | \Psi_0 \rangle, \quad (\text{B.7})$$

onde ψ_0 é a função de onda do estado fundamental. Caso ρ_0 realmente seja a densidade funda-

mental, teremos que

$$E[\Psi_0] < E[\Psi] \quad (\text{B.8})$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V} + \hat{v}_{ext} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} + \hat{v}_{ext} | \Psi \rangle \quad (\text{B.9})$$

$$\hat{F}_{[HK]}[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{v}_{ext} | \Psi_0 \rangle < \hat{F}_{[HK]}[\rho] + \langle \Psi | \hat{v}_{ext} | \Psi \rangle. \quad (\text{B.10})$$

$$E[\rho_0] < E[\rho] \quad (\text{B.11})$$

$$E[\rho_0] < E[\rho] \quad (\text{B.12})$$

Portanto, podemos concluir da Equação B.12 que qualquer energia $E[\rho]$ calculada para qualquer densidade ρ que não seja a densidade do estado fundamental sempre será maior que a energia do estado fundamental. Dessa maneira, a energia total é um funcional único da densidade eletrônica.