

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS  
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



Dissertação

**Título: Estudo de Propriedades Eletrônicas, Energéticas e Estruturais de Nanotubos  $B_xC_yN_z$  de Camadas Simples e Dupla via Cálculos de Primeiros Princípios**

**Robson Cavalin Rodrigues**

Pelotas, 2014

Robson Cavalin Rodrigues

**Estudo de Propriedades Eletrônicas, Energéticas e Estruturais  
de Nanotubos  $B_xC_yN_z$  de Camadas Simples e Dupla via Cálculos  
de Primeiros Princípios**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Marcelo Pereira Machado

Pelotas, 2014



## Robson Cavalin Rodrigues

Título: Estudo de Propriedades Eletrônicas, Energéticas e Estruturais de Nanotubos  $B_xC_yN_z$  de Camadas Simples e Dupla via Cálculos de Primeiros Princípios

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 28 de Novembro de 2014

Banca examinadora:

Marcelo Pereira Machado (Orientador)

---

Dr. em Física  
Univ. Federal de Pelotas

Maurício J. Piotrowski

---

Dr. em Física  
Univ. Federal de Pelotas

Rogério José Baierle

---

Dr. em Física  
Univ. Federal de Santa Maria



## AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus por me dar forças para concluir mais esta etapa.

Dediquei este trabalho "in memoriam" aos meus avós (Domingos e Maria) e a meu pai (Angelino) e aproveito também para agradecê-los, estejam onde estiverem.

Agradeço a minha mãe, aos meus irmãos, a minha cunhada e a minha afilhada Yasmin por todo o apoio, carinho e momentos de descontração.

Agradeço a minha companheira de todas as horas Ketne (morena) pela convivência e amparo do dia-a-dia, que nas horas difíceis me incentivava e apoiava para enfrentar as barreiras da vida.

Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a minha formação e para a realização desta dissertação. Agradeço em especial:

✓ ao professor Marcelo, orientador deste trabalho, pela confiança, dedicação, paciência, incentivo e por todos os ensinamentos.

✓ ao professor Maurício, pelas valorosas contribuições ao longo deste trabalho.

✓ ao professor Douglas, pelas conversas, incentivos e principalmente por me fazer acreditar que eu poderia chegar a um doutorado, quando eu não acreditava nem que poderia me graduar.

✓ a todos os integrantes do GEEN (Grupo de Estrutura Eletrônica de Nanomateriais). Em especial a Tatiane Manke pelos trabalhos realizados em conjunto.

✓ aos professores do IFM pelo conhecimento compartilhado.

✓ a FAPERGS/CAPES pelo apoio financeiro.

✓ ao Curso de Pós-Graduação em Física pela oportunidade de estudo e utilização de suas instalações.

✓ ao CENAPAD pelo tempo computacional.

Não poderia deixar de agradecer pelo companheirismo e amizade nas horas do chimarrão e dos churrascos ao Tiago, Dudu, Rafael (Alemão), Rafael (Broka), Betinha, Dani, Lutiene, Catiane, Fabinho e a todos que estavam ou entraram no curso de física desde 2008.



## RESUMO

RODRIGUES, R.C, Robson Cavalin Rodrigues, **Estudo de Propriedades Eletrônicas, Energéticas e Estruturais de Nanotubos  $B_xC_yN_z$  de Camadas Simples e Dupla via Cálculos de Primeiros Princípios** 2014, 78p. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2014.

Nesta dissertação realizamos o estudo teórico, via cálculos de primeiros princípios, das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas de nanotubos de carbono, de camada única e dupla, dopados com nitreto de boro (BN). Optamos, por uma configuração na qual os átomos de carbono estão distribuídos em duas faixas diametralmente opostas separadas por duas faixas de BN. Para a realização dos cálculos foi utilizado o código computacional SIESTA, o qual é fundamentado na teoria do funcional da densidade (DFT) com o termo de troca-correlação tratado através da aproximação do gradiente generalizado (GGA), com o uso de pseudopotenciais de norma conservada e de um conjunto de bases, obtidas da combinação linear de orbitais atômicos. Em relação a análise estrutural, observamos que as estruturas estudadas sofreram um rearranjo atômico, o que causou uma deformação, a qual é mais acentuada quanto menor for o diâmetro. Este efeito de deformação é maior nas estruturas de quiralidade *zigzag*. Pela análise energética, observamos que diâmetro, quiralidade, quantidade e tipo de ligações são fatores que influenciam na estabilidade dos nanotubos. Para o diâmetro, percebemos que ao manter uma mesma quiralidade e estequiometria, a estabilidade segue uma regra simples: quanto maior o diâmetro maior será a estabilidade da estrutura. Com relação às ligações, concluímos que quanto maior for o valor obtido através da razão entre o número total de ligações ( $T_L$ ) e o número de ligações desfavoráveis ( $L_D$ ) no nanotubo, maior será a estabilidade (para mesma estequiometria). Entretanto, quando comparamos estruturas de quiralidades diferentes, notamos que a *zigzag* se apresenta mais estável, mesmo possuindo valores menores de diâmetro e da razão ( $T_L/L_D$ ). Observamos também que a estequiometria  $BC_6N$  se mostra mais estável em comparação com as demais estequiometrias estudadas neste trabalho. Para as estruturas de dupla camada, uma regra de estabilidade energética  $(n,0)@(n+9,0)$ , que é independente da estequiometria, foi observada e as distâncias entre as faixas para estes sistemas são mais elevadas do que as observadas para nanotubos de carbono ou nitreto de boro puros. Por fim, a análise eletrônica foi realizada a partir da estrutura de bandas de energia dos nanotubos, que determinam o comportamento eletrônico do material, onde podemos obter dados referentes aos gaps de energia. Obtivemos nanotubos com características de semicondutores com gap variando entre 0,75 eV e 0,06 eV, tanto com gap direto como com gap indireto e estruturas com características metálicas. Nós também encontramos que as estruturas eletrônicas dos nanotubos de parede dupla são metálicos para os sistemas menores, enquanto para os maiores são semicondutores de gap direto, exibindo variações interessantes em torno do gap de energia. Para os nossos sistemas de parede dupla observou-se que a maior contribuição para as bandas de valência e condução em estados próximos do nível de Fermi vem do tubo interno.

**Palavras Chave:** Nanotubos, Propriedades,  $B_xC_yN_z$





## ABSTRACT

RODRIGUES, R.C, Robson Cavalin Rodrigues, **Study of Electronic Properties, and Energy of Structural  $BC_6N$  Nanotubes via First Principles Calculations** 2014, 78p. Dissertation (Mester Degree in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2014.

In this dissertation we have done theoretical studies, via first-principles calculations, of the structural, energetic and electronic properties of boron (B) and nitrogen (N) doped carbon (C) nanotubes (NTs), with single and double layers. We have opted for a configuration in which the carbon atoms are distributed in two diametrically opposed stripes separated by two BN stripes. To perform the calculations, we have used the SIESTA computational code, which is based on the Density Functional Theory (DFT), with the exchange-correlation term treated through the Generalized Gradient Approximation (GGA), using the norm-conserving pseudopotentials and a basis set obtained by a linear combination of atomic orbitals. Regarding the structural analysis, we have noticed an atomic reorganization that caused a deformation. This distortion was more visible in the zigzag structures. Through the energetic analysis, we have observed that the diameter, the chirality, the quantity and the types of bonds, are factors that influence the nanotubes stability. Considering the diameter, when we keep the chirality and stoichiometry fixed, the stability follows one simple rule: the larger the diameter, the more stable the structures are. Regarding the chemical bonds, we have concluded that the higher the obtained value for the ratio between the number of total bonds ( $T_L$ ) and the number of unfavorable bonds ( $L_D$ ) in the unit cell, the more stable a given system will be (considering the same stoichiometry). However, when we compare structures with different chiralities, we note that the zigzag nanotubes are more stable, even if they present lower diameter magnitudes and lower values for the ratio  $T_L/L_D$ . We have also observed that the  $BC_6N$  stoichiometry is more stable than the others studied in this work. For the double layer structures, an energetic stability rule  $(n,0)@(n+9,0)$ , which is independent of the stoichiometry, was observed. And the distance between the stripes for these systems are more elevated than the ones for CNTs and pure BNNTs. Finally, an electronic analysis was performed with the use of the electronic band structure of the nanotubes, which determines the materials electronic behavior, and where we can obtain the data related to the systems energy gaps. The studied nanotubes behaved as semiconductors with energy gaps ranging between 0.75 eV and 0.06 eV, with energy gaps both direct and indirect, and also as metallic systems. We have also observed that the nanotubes with double layers are metallic for smaller systems and direct gap semiconductors for the larger systems, showing interesting variations around the Fermi level. For the double walled nanotubes, we have observed that the greater contribution for the valence and conduction bands, in states near the Fermi level, comes from the inner tube.

**Key-words:** Nanotubes, Properties,  $B_xC_yN_z$



# SUMÁRIO

Pág.

## LISTA DE FIGURAS

## LISTA DE TABELAS

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
1.1 Motivação	17
1.2 Carbono (C)	19
1.3 Boro (B)	20
1.4 Nitrogênio (N)	21
1.5 Nanotubos de Carbono	21
1.6 Nanotubos de Nitreto de Boro	25
1.7 Nanotubos de Carbonitreto de Boro	26
<b>2 METODOLOGIA</b>	<b>29</b>
2.1 Introdução	29
2.2 Problema de Muitos Corpos	30
2.3 A Aproximação de Born-Oppenheimer	31
2.4 Teoria do Funcional da Densidade	33
2.4.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	34
2.4.1.1 Primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn	34
2.4.1.2 Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn	34
2.4.2 Equações de Kohn-Sham	36
2.4.3 Aproximação da Densidade Local ( <i>Local Density Approximation</i> - LDA)	38
2.4.4 Aproximação do Gradiente Generalizado ( <i>Generalized Gradient Approximation</i> - GGA)	40
2.4.5 O Código SIESTA	42
2.4.5.1 Funções de Base	42
2.4.5.2 Orbitais Atômicos Numéricos	42
2.4.5.3 Número de Orbitais por Átomo	43
2.4.5.4 O Alcance dos Orbitais	43
2.5 Sistemas Estudados	44
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>47</b>
3.1 Análise Estrutural	47

3.2	Análise Energética . . . . .	53
3.3	Análise Eletrônica . . . . .	59
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES . . . . .</b>	<b>63</b>
<b>A</b>	<b>- UNIDADES ATÔMICAS . . . . .</b>	<b>65</b>
<b>B</b>	<b>- PSEUDOPOTENCIAIS . . . . .</b>	<b>67</b>
B.1	Pseudopotencial de Troullier e Martins . . . . .	69
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .</b>	<b>71</b>

## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>	
1.1	Representação de um plano hexagonal $2D$ que constitui uma folha de grafeno, onde os átomos de carbono se encontram nos cantos de cada hexágono. Os vetores unitários são representados por $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ , as linhas tracejadas representam os vetores quirais para nanotubos $(7,0)$ <i>zigzag</i> e $(4,4)$ <i>armchair</i> , já os pontilhados em azul representam a combinação para obtermos um nanotubo quiral $(7,4)$ e $\theta$ é o ângulo quiral definido como o ângulo entre os vetores $\vec{C}_h$ (neste caso, o que representa o nanotubo quiral) e $\vec{a}_1$ . . . . .	22
1.2	Da esquerda para a direita, temos os nanotubos (a) <i>armchair</i> e (b) <i>zigzag</i> . Para os demais casos, onde os hexágonos não tem um alinhamento bem definido, os tubos serão quirais. . . . .	23
2.1	Sistema de coordenadas moleculares, onde os índices $i$ e $j$ representam os elétrons e os índices $A$ e $B$ representam os núcleos. Sendo as distâncias referentes aos núcleos representadas por $\vec{R}$ e as distâncias referentes aos elétrons representadas por $\vec{r}$ . . . . .	31
2.2	Sistema eletrônico dividido em pequenos volumes, onde dentro de cada volume a densidade é considerada igual a de um gás uniforme, ou seja, constante. . . . .	39
2.3	Exemplos de nanotubos antes da otimização, em (a) gerada apenas com átomos de carbono e em (b) após a substituição parcial dos átomos de carbono por átomos de boro (esferas maiores) e nitrogênio (esferas menores). . . . .	45
2.4	Estruturas de dupla camada estudados, após a otimização. Em (a) temos um $(4,0)$ $BC_6N$ dentro de um $(13,0)$ $BC_{11}N$ , em (b) temos um $(5,0)$ $BC_8N$ dentro de um $(14,0)$ $BC_{12}N$ , em (c) temos um $(8,0)$ $BC_6N$ dentro de um $(16,0)$ $BC_6N$ e em (d) temos um $(16,0)$ $BC_6N$ dentro de um $(25,0)$ $BC_8N$ . . . . .	45
3.1	(a) antes da otimização, onde $D_i$ representa o diâmetro inicial e em (b) após a otimização, onde $D_C$ representa a nova medida entre as faixas de carbono e $D_{BN}$ refere-se ao diâmetro medido entre as faixas opostas composta por boro e nitrogênio. . . . .	47
3.2	Estrutura $(5,0)$ antes da otimização, em (a) vista frontal onde podemos perceber sua deformação inicial e em (b) vista lateral onde notamos que esta deformação é causada pelo fato de que os átomos de boro e nitrogênio se projetam acima dos átomos de carbono. . . . .	51
3.3	Estrutura de bandas para os nanotubos de quiralidade <i>armchair</i> . O nível de Fermi está representado pelas linhas tracejadas. . . . .	60

3.4	Estrutura de bandas para os nanotubos de quiralidade <i>zigzag</i> . O nível de Fermi está representado pelas linhas tracejadas. . . . .	60
3.5	Estrutura de bandas para os nanotubos de camada única e os respectivos nanotubos de DC. O nível de Fermi está representado pelas linhas tracejadas.	61

## LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
2.1	Vetores quirais dos nanotubos de camada única , estequiometria, diâmetro inicial ( $D_i$ ), número total de átomos ( $N_T$ ) e os respectivos números de átomos de boro ( $N_B$ ), nitrogênio ( $N_N$ ) e carbono ( $N_C$ ) na célula de repetição do nanotubo. 46
3.1	Vetores quirais, diâmetro dos nanotubos antes dos cálculos ( $D_i$ ), diâmetro medido em relação as faixas compostas de boro e nitrogênio ( $D_{BN}$ ), diâmetro medido em relação as faixas de carbono ( $D_C$ ) e na última coluna as excentricidades dos nanotubos ( $\epsilon$ ). . . . . 48
3.2	Nanotubos de quiralidade <i>armchair</i> , diâmetro antes dos cálculos ( $D_i$ ), diâmetro medido em relação as faixas compostas de boro e nitrogênio ( $D_{BN}$ ), diâmetro medido em relação as faixas de carbono ( $D_C$ ) e na última coluna as excentricidades dos nanotubos ( $\epsilon$ ). . . . . 50
3.3	Nanotubos de quiralidade <i>zigzag</i> , diâmetro antes dos cálculos ( $D_i$ ), diâmetro medido em relação as faixas compostas de boro e nitrogênio ( $D_{BN}$ ), diâmetro medido em relação as faixas de carbono ( $D_C$ ) e na última coluna as excentricidades dos nanotubos ( $\epsilon$ ). . . . . 50
3.4	Vetores quirais, estequiometria, valores dos diâmetros iniciais $D_i$ e a excentricidade. Esta tabela está organizada em ordem crescente dos valores de diâmetros iniciais. . . . . 52
3.5	Vetores quirais, excentricidade do tubo interno ( $\epsilon_{int}$ ) e excentricidade do tubo externo ( $\epsilon_{ext}$ ) . . . . . 53
3.6	Vetores quirais, estequiometria, os diâmetros iniciais $D_i$ , os valores obtidos para a energia de formação por átomo ( $E_{fa}$ ), o número total de ligações na unidade de repetição que gera o nanotubo ( $T_L$ ), o número de ligações desfavoráveis ( $L_D$ ) e na última coluna os valores para a razão entre o número de ligações totais e o número de ligações desfavoráveis na unidade de repetição que gera o nanotubo ( $T_L/L_D$ ). . . . . 54
3.7	Vetores quirais, valores dos diâmetros iniciais $D_i$ , os valores obtidos para a energia de formação por átomo ( $E_{fa}$ ), o número total de ligações ( $T_L$ ), o número de ligações desfavoráveis ( $L_D$ ) e na última coluna os valores para a razão entre o número de ligações totais e o número de ligações desfavoráveis na unidade de repetição que gera o nanotubo ( $T_L/L_D$ ). . . . . 57



3.8	Vetores quirais, excentricidade do tubo interno ( $e_{int}$ ), excentricidade do tubo externo ( $e_{ext}$ ) e energia de formação ( $E_{fa}$ ) para os nanotubos de dupla camada estudados. Na quinta coluna temos a energia de formação média ( $E_{fm}$ ) considerando o DC e a soma dos nanotubos isolados. Na última coluna mostra-se a diferença entre a energia de um sistema de DC e a soma das energias dos seus constituintes isolados ( $\Delta E$ ). . . . .	58
A.1	Conversão de unidades atômicas para o SI. . . . .	66

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Motivação

Os primeiros conceitos de nanotecnologia foram introduzidos pelo físico norte-americano Richard P. Feynman no ano de 1965 em sua célebre palestra, que foi baseada em seu artigo intitulado *There's Plenty of Room at the Bottom* (Há espaço de sobra lá em baixo) [1], onde explorou a ideia de escrever toda a enciclopédia britânica na cabeça de um alfinete. Para tal feito, deveria ser possível manipular a matéria na escala de átomos e moléculas individuais, ou seja, poder organizar átomos conforme a necessidade, desde que nenhuma lei natural seja violada. Este fato tornaria possível a criação de materiais com propriedades até então desconhecidas.

O termo “Nanotecnologia” só foi criado em 1974 por Norio Taniguchi [2], um pesquisador da Universidade de Tóquio, e foi usada para descrever a habilidade de se criar materiais precisos na escala nanométrica. O termo foi popularizado por K. Eric Drexler no ano de 1986, em seu livro intitulado *Engines of Creation - The coming era of nanotechnology* (Motores da criação - A era emergente da nanotecnologia) [3], onde vislumbrou máquinas diminutas, capazes de montar objetos átomo por átomo. Os primeiros trabalhos científicos que impulsionaram a área se deram já no início da década de 1980, com o surgimento do microscópio de tunelamento quântico [4].

A descoberta experimental dos fulerenos (ou comprovação experimental) em 1985 por Kroto et al. [5] foi um passo além, dando início a uma série de publicações de artigos científicos sobre as possibilidades nanoscópicas. Entretanto, na década de 1970, já haviam conclusões iniciais sobre nanotubos de carbono [6], sendo que Baker já tinha obtido filamentos de carbono em 1989 [7], que mais tarde em 1991 foram identificados completamente por Iijima [8], a quem foi creditado tal descoberta.

Os nanotubos de carbono (*carbon nanotube* - CNT) apresentam uma vasta gama de propriedades eletrônicas de acordo com as suas geometrias [9–13]. Eles também apresentam boas propriedades térmicas, sendo estáveis até 750 °C no ar [14], condutividade térmica superior a 3500 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> [15] (cobre  $\simeq$  401 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>), e notáveis propriedades mecânicas como módulo de Young de  $\approx$  1,8 TPa [16] (ferro  $\simeq$  196 GPa) e resistência à tração de  $\approx$  1,0 TPa [17] (aço  $\simeq$  500 MPa).

Na busca por compostos similares, foram previstos teoricamente por Rubio et al. (1994) [18] e mais tarde sintetizados experimentalmente por Chopra et al. (1995) [19] os nanotubos de nitreto de boro (*boron nitride nanotubes* - BNNT), que ao contrário dos nanotubos de carbono, apresentam grande uniformidade nas suas propriedades eletrônicas indepen-

dente de sua geometria. Por exemplo, os nanotubos de nitreto de boro (BNNTs) apresentam caráter isolante estável à temperatura ambiente, em sua maioria independentes de diâmetro, número de camadas e quiralidade [20]. Além disso, eles são resistentes à oxidação [21] e possuem elevada resistência mecânica e flexibilidade [22]. No entanto, os volumes de produção muito baixos têm impedido a ciência e tecnologia de BNNTs de evoluir no mesmo ritmo de nanotubos de carbono, mas trabalhos recentes relatam a produção de alto rendimento de nanotubos, nanofitas e nanocasulos de nitreto de boro com alta qualidade e com taxas de produção de 20 - 35 g/h [23, 24]. Também foram demonstradas a fabricação de conjuntos BNNT macroscópicos tais como fios (maiores que 22 cm), folhas, *buckypapers* (flexíveis de até 30 x 30 cm<sup>2</sup>) e filmes finos transparentes em grandes escalas [24]. Estes resultados representam um marco para a exploração de BNNTs em aplicações no mundo real.

A uniformidade nas propriedades eletrônicas, aliado a grande semelhança estrutural do nitreto de boro hexagonal (h-BN) com o carbono hexagonal (C), levou aos estudos de nanotubos formados por combinações estequiométricas do tipo  $B_xC_yN_z$ . Os quais foram sintetizados com sucesso por Weng-Sleh et al. [25] na busca de aliar a estabilidade e uniformidade de propriedades eletrônicas dos nanotubos de nitreto de boro à variedade de propriedades apresentadas pelos nanotubos de carbono.

Com os avanços das técnicas experimentais, possibilitando um maior controle no crescimento das amostras, já foram obtidas heterojunções nanométricas com composições controláveis, através da introdução de uma variação brusca da concentração de precursores gasosos durante o crescimento das amostras [26]. Lei Liao et al. verificaram que junções de nanotubos  $BCN/C$  apresentam um comportamento típico de diodo retificador [27]. Golberg et al. sintetizaram nanotubos  $B_xC_yN_z$  através de um tratamento térmico de uma mistura de trióxido de boro e feixes de nanotubos de carbono de parede simples (SWNT) em temperaturas de 1523-1623 K em um fluxo de nitrogênio [28].

As estruturas formadas por C, B e N são tecnologicamente importantes, pois podem ser utilizadas na fabricação de transistores [29, 30], sensores de gás [31, 32], capacitores eletroquímicos [33], células solares [34], dispositivos emissores de luz do ultravioleta ao visível [35], computadores de nanotubos [36], entre outras várias aplicações nas mais diversas áreas. Na área médica por exemplo, nanotubos são utilizados para a terapia e diagnóstico do câncer [37]. Na área farmacêutica, testes mostram que BNNT exibem uma boa biocompatibilidade em concentrações adequadas para potenciais aplicações farmacológicas [38]. As características apresentadas sugerem que este nanomaterial pode ser utilizado para algumas aplicações biológicas, como nanovetores para a terapia celular, sistemas de distribuição de drogas e para ajudar no tratamento do câncer através da uti-

lização de radioisótopos. Além disso, nanoestruturas de nitreto de boro são adequadas para a liberação controlada de princípios ativos, e outras aplicações biomédicas e clínicas [39].

Nanotubos de carbono encapsulados dentro de nanotubos de nitreto de boro foram recentemente observados experimentalmente [40]. O BNNT foi observado para funcionar como um recipiente (caixa de proteção) e molde para o material de C, que, por sua vez, confere robustez à estrutura híbrida. Cálculos de primeiros princípios [40], demonstraram que a parede de BN exterior fornece um escudo protetor e isolante contra perturbações ambientais para o nanotubo de C interior sem afetar suas propriedades eletrônicas. Sendo assim, estas estruturas possuem potenciais aplicações na fabricação de dispositivos eletrônicos, em que o canal de condução permanece independente e protegido de qualquer perturbação externa.

Algumas destas aplicações dependem ainda de uma melhor descrição microscópica de suas propriedades. Desse modo, o estudo sistemático destas estruturas através de simulações computacionais é de extrema importância para uma melhor compreensão das suas propriedades. Nesta dissertação, realizamos um estudo teórico a partir de cálculos de primeiros princípios, os quais tem se tornado grandes aliados na pesquisa de ciências dos materiais, pois medidas podem ser obtidas de forma indireta. Como a maioria dos experimentos não podem ser realizados, devido às limitações tecnológicas ou financeiras, os cálculos podem proporcionar informações sobre os mecanismos que dão origem a certas propriedades em determinados materiais. Sendo assim, investigamos as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas de nanotubos de carbonitreto de boro com estequiometria  $B_xC_yN_z$ , através da utilização do código computacional SIESTA [41]. Variamos os diâmetros, o número de camadas e as concentrações de  $B$ ,  $C$  e  $N$  nos nanotubos na busca de obter informações a respeito de que tipo de influência essas mudanças teriam nas propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas das estruturas estudadas. Nosso objetivo é de poder encontrar padrões que nos ajudem em uma caracterização completa destas estruturas. Nas três próximas seções serão discutidos os elementos químicos que formam as estruturas estudadas neste trabalho.

## 1.2 Carbono (C)

O carbono é um elemento químico muito versátil que dá origem a diversos materiais. Isto porque, na natureza, os átomos de carbono, em presença de outros átomos, tendem a realizar ligações covalentes. O carbono pertence a família  $IV - A$  e possui seis elétrons ocupando os orbitais  $1s^2, 2s^2$  e  $2p^2$  no estado fundamental. Sendo o orbital  $1s^2$  fortemente ligado ao núcleo, formando um caroço, enquanto que os demais são ligados mais fracamente e estão disponíveis para realizar as ligações covalentes.

O orbital  $2p$  se divide em  $2p_x, 2p_y$  e  $2p_z$ , e as hibridizações possíveis são a  $sp$ , a  $sp^2$  e a  $sp^3$ . No nosso caso, nos interessa a hibridização  $sp^2$ , uma vez que é a apresentada em folhas de grafeno e nanotubos, de maneira geral. Nesta hibridização os orbitais se misturam de tal forma que os máximos de probabilidade da função de onda dos elétrons se localizam formando ângulos de  $120^\circ$ .

As formas alotrópicas do carbono puro são: amorfa, os fulerenos, os nanotubos, o grafite e o diamante. A forma amorfa não chega a adotar uma estrutura cristalina macroscópica. Esta é a forma presente na maioria dos carvões e na fuligem. O grafite é uma das substâncias mais frágeis e baratas, enquanto que o diamante é uma das mais duras e raras, o que nos mostra a grande variedade de substâncias e propriedades interessantes que podem ser obtidas com compostos a base de carbono. Devido ao deslocamento dos elétrons do orbital  $\pi$ , o grafite é condutor de eletricidade, entretanto, é um mau condutor, devido a baixa densidade de portadores de carga. Os fulerenos têm uma estrutura similar a do grafite, porém a forma hexagonal se combina com pentágonos (e, possivelmente, heptágonos), o que curva os planos e permite o aparecimento de estruturas de forma esférica, elipsoidal e cilíndrica. O mais comum é o  $C_{60}$  que é constituído por 60 átomos de carbono apresentando uma estrutura tridimensional similar a uma bola de futebol. As propriedades dos fulerenos não foram determinadas por completo, continuando a serem investigadas. Por fim, temos também os nanotubos de carbono, estruturas de forma cilíndrica, podendo ser fechados em seus extremos por semiesferas (fulerenos).

### 1.3 Boro (B)

O boro é um elemento da família  $III - A$  que tem cinco elétrons ocupando os orbitais  $1s^2$ ,  $2s^2$  e  $2p^1$  no estado fundamental. Sendo assim, tem quatro orbitais de valência e apenas três elétrons para os preencher. Assim, a hibridização do boro é do tipo  $sp^2$  e ele tem capacidade de estabelecer três ligações covalentes normais e uma ligação covalente dativa nos casos em que se liga a elementos com orbitais totalmente preenchidos (os pares de elétrons não partilhados). O boro não é encontrado livre na natureza e foi identificado como elemento químico por Jöns Jacob Berzelius em 1824. O boro é um sólido na temperatura ambiente, classificado como um semimetal, semicondutor, isto é, a alta temperatura ele conduz eletricidade como um metal, mas é quase isolante à temperatura ambiente e tem a maior resistência à tração entre os elementos químicos conhecidos; o material fundido com arco elétrico tem uma resistência mecânica entre 1600 e 2400 MPa.

Usa-se na indústria eletrônica para dopar silício e germânio, controlando assim a condutividade desses materiais. O boro tem, também, qualidades lubrificantes similares ao grafite e, comporta-se como o carbono na capacidade de formar redes moleculares através

de ligações covalentes estáveis.

## 1.4 Nitrogênio (N)

O nitrogênio é um elemento químico da família  $V - A$  que possui sete elétrons ocupando os orbitais  $1s^2$ ,  $2s^2$  e  $2p^3$  no estado fundamental. É o elemento mais abundante da atmosfera terrestre (cerca de 78%) e o sexto elemento mais abundante em todo universo, fazendo-se presente na composição de todos os seres vivos. Foi descoberto e apresentado por Daniel Rutherford, em sua tese de doutorado em 12 de setembro de 1772, na Universidade de Edimburgo, onde inicialmente registrou os efeitos e características do elemento; na mesma época, os químicos Joseph Priestley, Carl Wilhelm Schlee e Henry Cavendish, também se dedicaram ao seu estudo.

## 1.5 Nanotubos de Carbono

Um nanotubo de carbono é uma estrutura de forma cilíndrica e oca composta apenas por átomos de carbono ligados entre si por ligações do tipo  $sp^2$  em um arranjo hexagonal. Os CNTs são classificados de acordo com o número de camadas em: CNTs de parede simples (*single-wall nanotubes* - SWNT), e os CNTs de paredes múltiplas (*multi-wall nanotubes* - MWNT), que são formados por duas ou mais camadas simples concêntricas.

Um nanotubo de carbono de parede simples pode ser descrito como uma folha de grafeno enrolada em forma cilíndrica, de modo que a estrutura é unidimensional (relação comprimento/diâmetro extremamente grande), com simetria axial, e no geral com uma configuração em espiral, chamada quiralidade. A quiralidade é dada por um único vetor chamado vetor quiral  $\vec{C}_h$ , o qual especifica a estrutura dos nanotubos de carbono, que corresponde à direção de enrolamento de uma folha bidimensional de grafeno, conforme mostrado na figura 1.1. Este vetor quiral  $\vec{C}_h$  pode ser expresso pelos vetores unitários do espaço real  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  da rede hexagonal, que são indicados no plano  $(x,y)$  por:

$$\vec{a}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2} \right); \quad \vec{a}_2 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2} \right); \quad (1.1)$$

onde  $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = d_{c-c}\sqrt{3} = 2,46\text{\AA}$ , com  $d_{c-c} = 1,42\text{\AA}$  sendo a distância entre átomos de carbono vizinhos na rede.

Sendo assim, o vetor quiral em função dos vetores unitários do espaço real é definido por:

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

onde  $n$  e  $m$  são inteiros e assumem os valores  $0 \leq |m| \leq n$  por causa da simetria hexagonal da rede, desta forma podemos perceber que diferentes estruturas podem ser formadas em função de  $(n,m)$ .

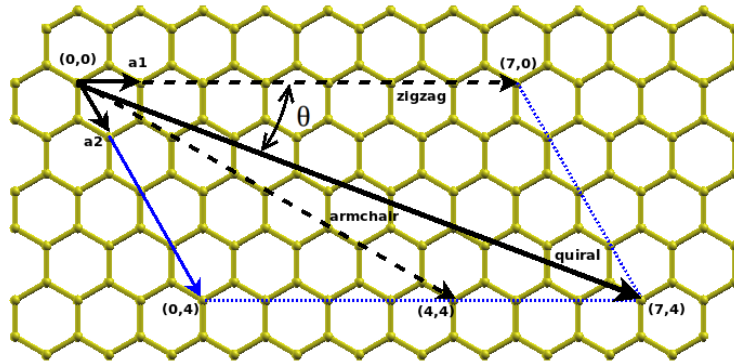


Figura 1.1 - Representação de um plano hexagonal  $2D$  que constitui uma folha de grafeno, onde os átomos de carbono se encontram nos cantos de cada hexágono. Os vetores unitários são representados por  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , as linhas tracejadas representam os vetores quirais para nanotubos  $(7,0)$  zigzag e  $(4,4)$  armchair, já os pontilhados em azul representam a combinação para obtermos um nanotubo quiral  $(7,4)$  e  $\theta$  é o ângulo quiral definido como o ângulo entre os vetores  $\vec{C}_h$  (neste caso, o que representa o nanotubo quiral) e  $\vec{a}_1$ .

Este fato proporciona muitas estruturas possíveis para os nanotubos de carbono, que são classificadas em primeiro momento como: aquirais e quirais. Um CNT aquiral é definido pelo fato de que se projetarmos sua imagem em um espelho ela será uma estrutura idêntica à original. Há apenas dois casos possíveis de nanotubos aquirais; os chamados de *armchair*, que correspondem ao caso  $n = m$ , ou seja,  $\vec{C}_h = (n,n)$  e *zigzag*, que correspondem ao caso  $m = 0$ , ou seja,  $\vec{C}_h = (n,0)$ , como são mostrados na figura 1.2(a) e 1.2(b), respectivamente. Os seus nomes vem da forma das terminações dos nanotubos.

Nanotubos quirais são todos os demais que não apresentam simetria de espelho, onde  $n \neq m$  sendo  $m \neq 0$ , ou seja,  $\vec{C}_h = (n,m)$ .

Também podemos definir o diâmetro e o ângulo quiral do nanotubo a partir do vetor quiral  $\vec{C}_h$  [42]. O diâmetro para o nanotubo de carbono,  $d_t$ , é dado por  $L/\pi$ , em que  $L$  é o comprimento circunferencial do nanotubo. Dessa forma:

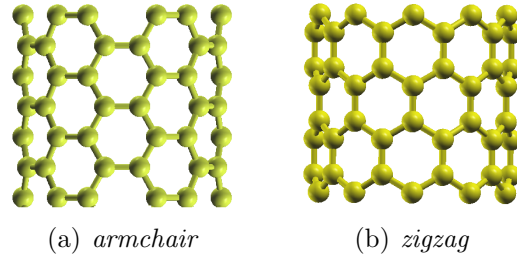


Figura 1.2 - Da esquerda para a direita, temos os nanotubos (a) *armchair* e (b) *zigzag*. Para os demais casos, onde os hexágonos não tem um alinhamento bem definido, os tubos serão quirais.

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

O ângulo quiral  $\theta$  é definido como o ângulo entre os vetores  $\vec{C}_h$  e  $\vec{a}_1$ , e assume valores na faixa  $0 \leq |\theta| \leq 30^\circ$ , por causa da simetria hexagonal da rede. O ângulo quiral  $\theta$  indica o ângulo de inclinação dos hexágonos com respeito à direção do eixo do nanotubo e é definido tomando-se o produto interno de  $\vec{C}_h$  e  $\vec{a}_1$ , para se obter uma expressão para  $\cos\theta$ :

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

Assim, relacionamos  $\theta$  com os números inteiros  $(n,m)$  definidos na equação 1.2. Podemos observar que dessa forma, quando um tubo é *armchair*  $(n,n)$  teremos  $\theta = 30^\circ$ ; para um tubo *zigzag*  $(n,0)$  teremos  $\theta = 0^\circ$  e, para tubos quirais  $(n,m)$  teremos  $0^\circ \leq |\theta| \leq 30^\circ$ .

A célula unitária do nanotubo é definida pelo vetor quiral  $\vec{C}_h$  e pelo vetor translação  $\vec{T}$  [43], que é paralelo ao eixo do nanotubo e é normal ao vetor quiral  $\vec{C}_h$  no tubo desenrolado, como representados na figura 1.1, e é expresso em termos dos vetores de base  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  como:

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2), \quad (1.5)$$

onde  $t_1$  e  $t_2$  são inteiros e não tem um divisor comum, exceto para a unidade. Usando



$\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ , as equações 1.2 e 1.5 e as relações de produto interno entre  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , onde  $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 = \vec{a}^2/2$  e  $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1 = \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2 = \vec{a}^2$ , podemos relacionar  $t_1$  e  $t_2$  com os índices  $(n, m)$  através de

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R}, \quad t_2 = -\frac{2n + m}{d_R}, \quad (1.6)$$

onde  $d_R$  é o máximo divisor comum de  $(2m + n)$  e  $(2n + m)$ . Assim  $d_R$  pode ser relacionado com  $d$  por

$$d_R = \begin{cases} d, & \text{se } (n - m) \text{ não for múltiplo de } 3d \\ 3d, & \text{se } (n - m) \text{ for múltiplo de } 3d \end{cases} \quad (1.7)$$

onde  $d$  é o máximo divisor comum de  $n$  e  $m$ .

O comprimento do vetor de translação,  $\vec{T}$ , é dado por:

$$T = |\vec{T}| = \frac{\sqrt{3}L}{d_R}, \quad (1.8)$$

onde  $L$  é dado pela equação 1.3.

Quando a área da célula unitária do nanotubo  $|\vec{C}_h \times \vec{T}|$  é dividida pela área de um hexágono  $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$ , obtemos o número de hexágonos por célula unitária  $N$ , como :

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_R} = \frac{2L^2}{a^2 d_R}. \quad (1.9)$$

Assim, há  $2N$  átomos de carbono em cada célula unitária do nanotubo de carbono.

Para a rede recíproca, teremos dois vetores, 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

$$\vec{R}_i \cdot \vec{k}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (1.10)$$

onde  $\vec{R}_i$  são vetores da rede direta dados por 1.1. Sendo assim, podemos escrever os vetores  $\vec{k}_1$  e  $\vec{k}_2$  como

$$\vec{k}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2), \quad \vec{k}_2 = \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 + n\vec{b}_2), \quad (1.11)$$

onde  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  são escritos como

$$\vec{b}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, 1 \right) \frac{2\pi}{a}, \quad \vec{b}_2 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, -1 \right) \frac{2\pi}{a}. \quad (1.12)$$

As propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono, dada sua variedade, atraem muita atenção da comunidade científica. A folha de grafeno que dá origem ao nanotubo é um semicondutor de gap zero, mas os nanotubos podem ser metálicos, semicondutores ou semimetálicos com diferentes valores de gap, dependendo unicamente da sua quiralidade. Como regra geral, temos que nanotubos *armchair*  $(n,n)$  são metálicos, quando  $(n-m)$  for um múltiplo de 3 o nanotubo será um semimetal enquanto que para os demais casos os nanotubos apresentam um comportamento semicondutor.

As propriedades mecânicas dos nanotubos são igualmente fascinantes. O caráter das ligações covalentes  $C-C$  faz deles os mais fortes e rígidos materiais conhecidos e uma resistência que é cem vezes maior do que a do aço, apesar de terem densidade bem menor. Além disso, são flexíveis e podem sofrer várias deformações a  $90^\circ$  e não terem modificações estruturais ou ruptura das ligações [44]. Outra propriedade importante dos CNTs é a térmica. Eles são estáveis termicamente e são bons condutores de calor [14, 15].

## 1.6 Nanotubos de Nitreto de Boro

O nitreto de boro (BN) é um composto químico binário formado apenas por átomos de boro e nitrogênio, que apresenta fórmula molecular  $BN$  e apresenta somente ligações covalentes. À semelhança do carbono, o  $BN$  existe em duas variedades alotrópicas: uma com a estrutura cristalina hexagonal em camadas, semelhante a do grafite e outra variedade

cuja estrutura cristalina é cúbica, semelhante a do diamante e conhecido como borazon. O borazon resiste a temperaturas extremamente altas e é um material de alta dureza, mas com uma dureza inferior a do diamante em temperatura ambiente, apesar de mais estável quimicamente. Atinge 2000°C sem grandes perdas de dureza, enquanto o diamante já grafitiza em torno de 900°C. Tal qual o diamante, é um isolante elétrico e um excelente condutor de calor.

O nitreto de boro hexagonal (h-BN) tem uma estrutura cristalina similar ao grafite e é conhecido como um importante material cerâmico com propriedades interessantes, tais como a excelente estabilidade química, boa resistência à corrosão, baixa densidade, alto ponto de fusão e boa condutividade térmica [45]. Estas características fazem do h-BN um candidato atraente para uma ampla gama de aplicações técnicas.

Nanoestruturas de nitreto de boro, devido às suas características especiais [46], se tornaram objetos de pesquisa. Estudos teóricos mostraram que os nanotubos de nitreto de boro são termodinamicamente estáveis [20]. A partir daí muitas pesquisas foram feitas e os primeiros nanotubos foram sintetizados [19] a partir de uma técnica similar à usada para a produção de fulerenos. Recentemente, alguns autores têm reportado a preparação de nanoestruturas de nitreto de boro com morfologias especiais, tais como nanotubos [45, 47] e nanofios [48], nanocápsulas e nanocages [49, 50], estruturas mesoporosas [51] e *nanohorns* (nanochifres) [52].

## 1.7 Nanotubos de Carbonitreto de Boro

O boro e o nitrogênio são elementos vizinhos ao carbono na tabela periódica, por causa disso, o nitreto de boro ( $BN$ ) passou a ser considerado um composto interessante devido à analogia com as nanoestruturas de carbono. O interesse especial atribuído aos compostos de  $B_xC_yN_z$  está relacionado com o fato de que compostos de  $BN$  possuem propriedades semelhantes aos compostos de carbono. Dois fatores principais contribuem para este fenômeno: primeiramente a ligação  $B - N$  é isoeletrônica com a ligação  $C - C$ , e em segundo lugar, o átomo de  $C$  possui tamanho e eletronegatividade intermediários aos átomos de  $B$  e  $N$ .

O fato de que as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono são variáveis conforme alteramos sua quiralidade e diâmetro, causa dificuldades em nível experimental para sua produção em larga escala com uma boa uniformidade de propriedades, o que é necessário para futuras aplicações tecnológicas. Já para nanotubos de nitreto de boro esta dificuldade não existe, pois eles apresentam grande uniformidade em suas propriedades, mas seu grande gap (sendo quase isolante) atrapalha para aplicações em equipamentos eletrônicos.

Assim, foram propostas combinações estequiométricas destes dois nanotubos em busca de se aliar as propriedades únicas dos nanotubos de carbono a grande uniformidade dos nanotubos de nitreto de boro, para com isso tentar controlar as características eletrônicas unicamente controlando as suas estequiometrias.

Yu et al. [53] mostraram que é possível obter experimentalmente estequiometrias variadas de maneira controlada. Isto sugere que as propriedades eletrônicas dos nanotubos  $B_xC_yN_z$  podem ser controladas experimentalmente. Kalyan et al. [54] sintetizaram nanotubos de composição  $BC_4N$  os quais, foram caracterizados por varios métodos físicos e tiveram sua composição química confirmada por espectroscopia de perda de energia dos elétrons (EELS). Estes nanotubos de  $BC_4N$  têm estabilidade térmica muito alta, são isolantes não magnéticos com uma elevada tendência para a captação de  $CO_2$ .

Ahmad et al. [55] realizaram com sucesso o doping de Carbono em nanotubos de nitreto de boro (BNNTs) de paredes múltiplas, através de implantação de íons, onde espectros de absorção de UV mostram que o doping de carbono reduz o gap de BNNTs de 5,5 eV para 4,6 eV. Azevedo et al. [56] investigaram através de cálculos de primeiros princípios o efeito de nanodomínios de BN sobre a estabilidade e as 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. Verificaram ainda que as propriedades eletrônicas das estruturas de carbono são fortemente afetados pela introdução de ilhas de BN. Barbosa [57] investigou as propriedades energéticas e eletrônicas de nanoestruturas  $BC_2N$  após adsorver flúor. As energias de adsorção calculadas mostram que os átomos de flúor são preferencialmente adsorvido no topo de átomos de boro.

Carvalho [58] estudou os efeitos da incorporação de átomos de carbono em nanotubos de nitreto de boro, considerando os átomos substitucionais de carbono, distribuídos em faixas que formam padrões helicoidais no eixo nanotubo. Foi observado que o gap oscila como uma função do ângulo helicoidal. Matos [59] aplicou um método de primeiros princípios, com base na teoria do funcional da densidade, para calcular a estabilidade estrutural de nanotubos B-C-N *armchair* e comparou esses resultados com os obtidos para a configuração em *zigzag*. Análise das energias de deformação correspondentes confirmam que a estabilidade de nanotubos  $BC_2N$  é independente da sua quiralidade. Os resultados mostram que a energia de formação diminui com o diâmetro do tubo e indicam que os nanotubos mais estáveis tem o número máximo de ligações B-N e C-C.

Como podemos observar em uma pequena amostragem de 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) e de camada dupla com essa composição, são raros. Temos como objetivo com este trabalho, colaborar com as pesquisas nesta área, buscando obter resultados novos no que diz respeito às propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas para nanotubos  $B_xC_yN_z$  de grandes diâmetros e em camada única e dupla.

## 2 METODOLOGIA

### 2.1 Introdução

O desenvolvimento da mecânica quântica, que teve início a partir do século  $XX$ , permitiu estudar diversas propriedades microscópicas da matéria. Muito do que se conhece acerca das propriedades estruturais, elétricas, ópticas e magnéticas dos sólidos tem sido obtido usando cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT - *density functional theory*). Esta teoria foi estabelecida durante os anos sessenta do século passado a partir dos teoremas de Hohenberg-Kohn [60] e as equações de Kohn-Sham [61]. A DFT fornece um caminho alternativo para resolver aproximadamente e numericamente um problema quântico de muitos corpos. Nela, a variável básica para se obter as informações do sistema é a densidade eletrônica, e não a função de onda, como é a forma mais convencional.

Um pré-requisito para as aplicações bem sucedidas da DFT no estudo de sistemas reais está associado ao desenvolvimento de métodos de cálculos de estrutura eletrônica, que só são utilizados na prática através de códigos computacionais como, por exemplo, o SIESTA [41]. Tais códigos, em sua maioria, são fundamentados na DFT, na qual o problema consiste em resolver as equações de Kohn-Sham (K-S) e com isso obter a densidade de carga que fornece um mínimo para a energia total do sistema. Para sistemas periódicos uma alternativa consiste na expansão de orbitais de Kohn-Sham em um conjunto base.

As soluções das equações de K-S não são triviais, principalmente do ponto de vista computacional. Existem vários métodos adicionais que tornam o problema do ponto de vista computacional mais fácil de ser tratado, entre os mais usados estão: pseudopotencial (PP), *projector augmented wave* (PAW), *full potential linear augmented plane waves* (FPLAPW), *linear muffin-tin orbital* (LMTO). O método FPLAPW é considerado um dos mais precisos para o cálculo de estrutura eletrônica dos sólidos, mas sua aplicação se restringe ao estudo de sistemas com poucas dezenas de átomos. Quando se trata de sistemas maiores, como no nosso caso, uma das saídas é utilizar outro método de cálculo como, por exemplo, os baseados em pseudopotenciais.

Todos os métodos citados acima representam técnicas de primeiros princípios (ou *ab-initio*), isto é, são métodos que não possuem em suas equações parâmetros empíricos ou semiempíricos (sendo derivados diretamente dos princípios teóricos, não incluindo dados experimentais). Devido à grande velocidade de desenvolvimento da tecnologia dos computadores, nas últimas décadas, esses métodos podem ser utilizados para calcular sistemas reais, encontrados na natureza ou produzidos em laboratórios. Atualmente, eles são capazes de tratar cristais com defeitos, superfícies, interfaces e moléculas biológicas e inves-

tigar fenômenos como magnetismo, interações hiperfinas, transições ópticas e correlações eletrônicas.

## 2.2 Problema de Muitos Corpos

O problema físico a ser resolvido envolve um sistema quântico de muitos corpos que interagem. Em 1926 foi proposta por Erwin Schrödinger [62] uma equação para descrever o comportamento microscópico da matéria no caso não relativístico, tal equação recebeu, em sua homenagem, o seu nome e sua forma independente do tempo é dada pela equação abaixo:

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle, \quad (2.1)$$

onde o termo  $\hat{H}$  na esquerda da igualdade é o operador Hamiltoniano operando sobre a função de onda e na direita  $E$  é a energia, que é o autovalor do operador  $\hat{H}$ . Desta maneira, podemos dizer que a equação de Schrödinger é uma equação de autovalor da forma; (operador)(função) = (fator constante) x (a mesma função), onde o fator constante é o autovalor do operador.

Desta forma, podemos dizer que: resolver a equação de Schrödinger é encontrar os autovalores e autofunções do operador hamiltoniano do sistema. Os autovalores de um dado operador representam as grandezas físicas observáveis permitidas. A equação 2.1 determina todas as propriedades estacionárias do sistema, por isso é a equação central da teoria quântica de moléculas e sólidos.

Para átomos unieletrônicos ( $H, He^+, Li^{++}$ ) é possível obter uma solução exata da equação de Schrödinger, mas para átomos com mais de um elétron, não conseguimos soluções exatas devido principalmente ao acoplamento elétron-elétron via interação Coulombiana. Assim, é necessário encontrar soluções aproximadas para a equação 2.1, onde  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano para um sistema de núcleos e elétrons, descritos por vetores posição em um sistema de coordenadas moleculares conforme mostrado na figura 2.1.

Na figura 2.1, a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $A$  é  $r_{iA} = |\vec{r}_{iA}| = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$ , a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$  é  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  e a distância entre os núcleos  $A$  e  $B$  é  $R_{AB} = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ .

Em unidades atômicas (ver APÊNDICE A) o hamiltoniano exato não relativístico para esse sistema é:

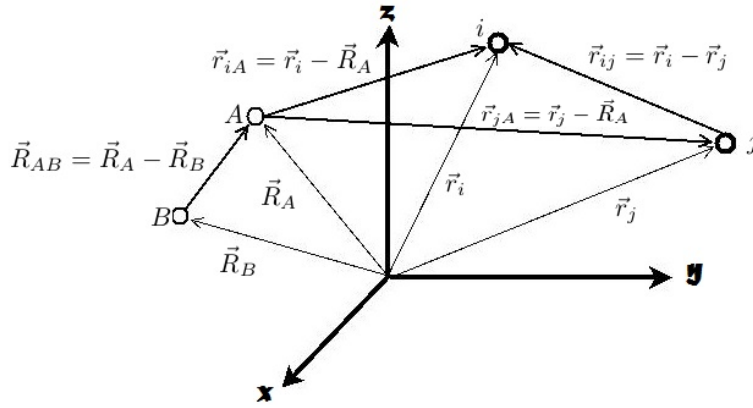


Figura 2.1 - Sistema de coordenadas moleculares, onde os índices  $i$  e  $j$  representam os elétrons e os índices  $A$  e  $B$  representam os núcleos. Sendo as distâncias referentes aos núcleos representadas por  $\vec{R}$  e as distâncias referentes aos elétrons representadas por  $\vec{r}$ .

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2} \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.2)$$

que pode ser reescrita de forma reduzida e na mesma ordem de 2.2 como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.3)$$

onde  $\hat{T}_e$  é o operador para a energia cinética dos elétrons e  $\hat{T}_n$  é o operador para a energia cinética dos núcleos, neste termo  $M_A$  é a razão entre a massa do núcleo  $A$  e a do elétron. O termo  $\hat{V}_{ne}$  representa a atração de Coulomb entre elétrons e núcleos,  $\hat{V}_{nn}$  representa a repulsão entre os núcleos, para estes dois termos  $Z_A$  é o número atômico do núcleo  $A$  e  $\hat{V}_{ee}$  representa a repulsão entre os elétrons. Nos termos para  $\hat{T}_e$  e  $\hat{T}_n$ , os operadores laplacianos envolvem a diferenciação com respeito as coordenadas do elétron  $i$  e o núcleo  $A$ .

### 2.3 A Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer [63] foi proposta com o intuito de desacoplar os graus de liberdade eletrônicos e nucleares. Esta aproximação tem base no fato de que as massas dos núcleos são muito maiores do que as massas dos elétrons, então os núcleos se movem mais devagar. Desta forma, pode-se supor que os elétrons reagem instantanea-



mente ao movimento dos núcleos e assim podemos considerar que os elétrons se movem em um campo de núcleos fixos. Assim, a qualquer momento, os elétrons vão estar em seu estado fundamental, para essa configuração iônica instântanea particular.

Utilizando esta aproximação, podemos resolver as equações eletrônicas assumindo posições fixas para os núcleos. Desta forma, a energia cinética dos núcleos ( $\hat{T}_n$ ) pode ser desconsiderada, e a repulsão entre os núcleos ( $\hat{V}_{nn}$ ) pode ser considerada constante, uma vez que qualquer constante somada ao operador só contribui para o seu autovalor e não tem efeito sobre a autofunção do operador. O restante dos termos da equação 2.2, formam um hamiltoniano aproximado, chamado hamiltoniano eletrônico, que descreve o movimento de  $N$  elétrons no campo gerado por  $M$  núcleos e é dado por:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e}. \quad (2.4)$$

Com este hamiltoniano eletrônico, temos a equação de Schrödinger eletrônica.

$$\hat{H}_{ele} |\Psi_{ele}\rangle = E_{ele} |\Psi_{ele}\rangle, \quad (2.5)$$

que tem como solução a função de onda eletrônica

$$\Psi_{ele} = \Psi_{ele}(\vec{r}_i; \vec{R}_A). \quad (2.6)$$

Esta função descreve o movimento dos elétrons e depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares, ou seja, para diferentes arranjos dos núcleos  $\Psi_{ele}$  será uma função diferente das coordenadas eletrônicas. Como os elétrons se movem muito mais rápido do que os núcleos, podemos substituir as coordenadas eletrônicas por seus valores médios, calculados sobre a função de onda eletrônica, o que gera um Hamiltoniano nuclear para o movimento dos núcleos no campo médio dos elétrons.

A partir de agora, vamos considerar apenas o problema eletrônico, omitindo o Hamiltoniano nuclear. Mesmo com essa aproximação o problema eletrônico continua sem solução

exata, então ao longo dos anos, algumas abordagens foram criadas para a sua solução aproximada. Destaca-se entre elas o Método Hartree-Fock, que busca uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de elétrons, considerando apenas um determinante de Slater onde, através do método variacional são escolhidas as funções de estado de uma partícula que irão compor este determinante. E a Teoria do Funcional da Densidade, que é um método de estudo de sistemas interagentes que tem como variável básica a densidade eletrônica.

A principal limitação do método Hartree-Fock consiste em não tratar o movimento correlacionado dos elétrons. Sendo assim, cada elétron interage com o campo médio dos outros elétrons, o que resulta em um tratamento incompleto da interação de repulsão elétron-elétron. A Teoria do Funcional da Densidade tem como vantagens um menor esforço computacional, em alguns casos, um melhor acordo com os valores experimentais do que os obtidos por procedimentos baseados no método de Hartree-Fock, além de incluir os efeitos de correlação que é de fundamental importância no cálculo de determinadas propriedades. Sendo assim, optamos pelo uso do código computacional SIESTA, que é fundamentado na DFT e na próxima seção vamos descrever este método.

## 2.4 Teoria do Funcional da Densidade

A ideia base deste método é que a energia  $E$  de um sistema de  $N$  elétrons pode ser expressa em termos da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  deste sistema. A vantagem da densidade eletrônica é o fato de que ela pode ser observada e medida experimentalmente, além de ser dependente apenas de três variáveis ao contrário da função de onda que depende de  $3N$  variáveis (sem considerar o spin).

O primeiro método baseado em densidade eletrônica foi proposto por Thomas [64] e Fermi [65] independentemente, onde a energia total era escrita como um funcional da densidade. Neste método era possível calcular a energia eletrônica, mas não apresentava a precisão adequada, além de apresentar graves falhas teóricas. Podemos citar como exemplo, uma descrição imprecisa para a energia cinética e não provar que havia um único potencial externo associado a uma única densidade eletrônica. O método de Thomas-Fermi mostra apenas que após algumas aproximações, a energia pode ser escrita como um funcional da densidade.

A demonstração de que a energia é um funcional da densidade só foi feita em 1964, quando Hohenberg e Kohn forneceram os teoremas fundamentais que mostram que, o modelo de estado fundamental de Thomas-Fermi pode ser visto como uma aproximação a uma teoria exata, a teoria do funcional da densidade. A qual foi melhor desenvolvida no ano seguinte

por Kohn e Sham, por este trabalho Walter Kohn foi condecorado com o Nobel de Química de 1998.

### 2.4.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Para um sistema eletrônico especificado pelo Hamiltoniano 2.4, podemos determinar tanto a energia do estado fundamental e a função de onda do estado fundamental, pela minimização da energia do estado fundamental. Para sistemas de  $N$ -elétrons, então, o número de elétrons e o potencial externo determinam as propriedades do estado fundamental.

#### 2.4.1.1 Primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn

Em lugar de usarmos o número de elétrons e o potencial externo, o primeiro teorema legitima a utilização da densidade de elétrons  $\rho(\vec{r})$  como variável básica. Este teorema afirma que: O potencial externo  $v(\vec{r})$  que é sentido pelos elétrons é determinado, a menos de uma constante aditiva, pela densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  do estado fundamental.

Como consequência, a energia do estado fundamental é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental. Visto que dado um problema de  $N$  elétrons, a função de onda depende apenas do potencial externo e sendo este potencial determinado pela densidade, então ela é que determina a função de onda. Como todas as propriedades dependem da função de onda, então elas dependem da densidade.

Matematicamente este teorema é representado por

$$v(\vec{r}) = v[\rho(\vec{r})]. \quad (2.7)$$

A prova deste teorema é por contradição e maiores detalhes podem ser encontrados em [66].

#### 2.4.1.2 Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn

Para uma dada função de onda, a energia associada a ela é representada por

$$E = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (2.8)$$

Como esta energia pode ser escrita em função do potencial externo, teremos

$$E = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d^3r. \quad (2.9)$$

A partir da consequência do primeiro teorema, sabemos que, para o caso do estado fundamental, a energia é um funcional da densidade. Portanto, ao determinarmos uma densidade  $\rho(\vec{r})$  válida (não negativa em todo o espaço). Devemos realizar uma busca das funções de onda antissimétricas que gerem a densidade que foi determinada inicialmente. Feito isto, vamos escolher entre todas apenas aquela que minimiza o termo  $\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$ , a qual denominaremos por  $\Psi[\rho]$ . Uma vez que é esta a função que minimiza o funcional e gera a densidade  $\rho(\vec{r})$  considerada. E o funcional é representado por

$$F[\rho] = \min \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi[\rho] \rangle. \quad (2.10)$$

E assim podemos definir o funcional de energia como

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d^3r. \quad (2.11)$$

Então, o segundo teorema afirma que: A densidade do estado fundamental é aquela que minimiza o funcional  $E[\rho]$  dado por 2.11 e deve satisfazer a equação de Euler:

$$\mu = v(\vec{r}) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (2.12)$$

onde  $\mu$  é o multiplicador de Lagrange associado com a restrição  $\int \rho(\vec{r}) dr = N$

Deste modo se a densidade for diferente da densidade do estado fundamental, então ela provém de uma função de onda que não é a do estado fundamental e, portanto,  $E[\rho]$  será maior que a energia do estado fundamental. Um mínimo para a energia é garantido quando a densidade tomada é a do estado fundamental.

A prova deste teorema e maiores detalhes podem ser encontrados em [66].

### 2.4.2 Equações de Kohn-Sham

Os teoremas de Hohenberg-Kohn não especificam o funcional que gera a energia total do estado fundamental a partir da densidade eletrônica. Se o verdadeiro funcional fosse conhecido, então poderíamos variar a densidade de elétrons até que a energia do funcional fosse mínima, o que nos daria uma forma de encontrar a densidade correta. Em 1965 Kohn e Sham [61] propuseram uma maneira para escrever o funcional descrito pelos teoremas de Hohenberg e Kohn, em termos de funções de onda de um elétron,  $\psi_i(\vec{r})$ . Sendo a união de todas estas funções que definem a densidade de elétrons,  $\rho(\vec{r})$ . Assim, podemos escrever o funcional de energia como

$$E[\psi_i] = E_{conhecido}[\psi_i] + E_{TC}[\psi_i], \quad (2.13)$$

onde o termo  $E_{conhecido}[\psi_i]$  tem as contribuições das energias cinéticas dos elétrons e todas as interações Coulombianas clássicas, e o termo  $E_{TC}[\psi_i]$  é o funcional de troca-correlação que é definido para incluir os termos, como a energia de troca, a energia de correlação, a diferença de energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes e um sistema de elétrons interagentes e a correção para a autointeração introduzida pelo potencial de Coulomb clássico.

Kohn e Sham mostraram que a tarefa de encontrar a densidade de elétrons correta pode ser espessa de uma forma que envolve a resolução de um conjunto de equações em que cada equação envolve um único elétron. Esta equação tem a forma

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + v_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (2.14)$$

Podemos perceber que a equação 2.14 é semelhante a equação de Schrödinger para um sistema fictício composto de partículas não interagentes, tal que a densidade eletrônica gerada seja a mesma do sistema real original composto pelas partículas reais interagentes. A principal diferença é que esta equação depende apenas de três variáveis espaciais.

A equação de Kohn-Sham é definida por um potencial externo efetivo  $v_{ef}(\vec{r})$  no qual as partículas não interagentes se movem. Onde as funções  $\psi_i(\vec{r})$  são as autofunções da equação de Kohn-Sham e o potencial externo efetivo  $v_{ef}(\vec{r})$  é dado por:

$$v_{ef}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{TC}(\vec{r}). \quad (2.15)$$

Na equação 2.15 existem três potencias,  $V(\vec{r})$ ,  $V_H(\vec{r})$  e  $V_{TC}(\vec{r})$ , onde o primeiro é o mesmo que aparece na equação de Schrödinger e na parte conhecida do funcional energia total 2.13. O segundo termo é chamado de potencial de Hartree e é definido por

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r', \quad (2.16)$$

descreve a repulsão de Coulomb entre o elétron considerado e a densidade total de elétrons definida por todos os elétrons no problema considerado. O potencial de Hartree inclui a chamada contribuição de autointeração, pois o elétron que estamos considerando na equação 2.14 também faz parte da densidade total de elétrons, então parte deste termo envolve uma interação de Coulomb entre o elétron e ele mesmo.

Este termo de autointeração não é físico, e sua correção é um dos efeitos que devem estar inclusos no terceiro potencial que aparece na equação 2.15, o qual pode ser formalmente definido como

$$V_{TC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{TC}(\vec{r})}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.17)$$

Então, podemos perceber que para resolver 2.14 precisamos saber antes o potencial efetivo 2.15, e para calcular o potencial efetivo precisamos da densidade de elétrons. Para obter a densidade de elétrons, precisamos conhecer as funções de onda e conhecer estas funções de onda requer resolver a equação 2.14. Para tanto, o problema deve ser tratado de forma iterativa conforme esquema abaixo:

- 1) Definir uma densidade inicial de elétrons, chamada de densidade teste, a qual deve respeitar critérios físicos aceitáveis.
- 2) Resolver a equação 2.14 definida de acordo com a densidade teste para encontrar as funções de onda,  $\psi_i(\vec{r})$ .
- 3) Calcular uma nova densidade de elétrons através das funções de onda obtidas pelo

passo 2, através de:  $\rho_{KS}(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r})$ .

- 4) Comparar a densidade eletrônica calculada,  $\rho_{KS}(\vec{r})$ , com a densidade de elétrons teste utilizada.

Se as duas densidades convergirem dentro de uma certa tolerância, esta será a densidade de elétrons do estado fundamental e pode ser usada para calcular a energia total. Se as duas densidades não convergirem dentro dos critérios adotados, então a densidade teste deve ser atualizada de algum modo e a partir desta nova densidade teste, recomeçar o processo a partir do passo 2.

### 2.4.3 Aproximação da Densidade Local (*Local Density Approximation - LDA*)

Como estamos tratando de um problema de muitos corpos, encontrar a energia do estado fundamental da equação de Schrödinger é algo muito difícil. Os resultados de Hohenberg, Kohn e Sham, nos mostram que o estado fundamental pode ser encontrado através da minimização da energia e que isto pode ser feito ao se obter uma solução auto-consistente para o conjunto de equações de um elétron. Mesmo assim, ainda é necessário especificar a função de troca e correlação,  $E_{TC}$  (a qual é desconhecida).

A busca por uma forma rigorosa para esse termo esbarra em enormes dificuldades e continua sendo o maior desafio na DFT. Então, desenvolver um funcional que represente com precisão o funcional exato da natureza e implementá-lo em uma forma matemática de modo que possa ser resolvido de forma eficiente para um grande número de átomos é um dos objetivos dos pesquisadores que atuam nesta área.

Entretanto, existe um caso em que este funcional pode ser derivado exatamente: o gás de elétrons uniforme. Neste caso, a densidade de elétrons é constante em todos os pontos do espaço. Este fato pode parecer limitado para qualquer aplicação em materiais reais, tendo em vista que são as variações na densidade de elétrons que definem as ligações químicas. Mas o gás de elétrons uniforme fornece uma forma prática para usarmos as equações 2.14.

Para fazer isto, é preciso definir o potencial de troca-correlação em cada posição como sendo o potencial de troca-correlação conhecido do gás de elétrons uniforme na densidade eletrônica observada na posição escolhida, isto é, consideramos um sistema de muitos corpos como sendo composto, localmente, de sistemas de gás uniforme, onde em cada pequeno volume infinitesimal (definido na figura 2.2) a densidade seja constante.

Então consideramos o funcional  $V_{TC}(\vec{r})$  local, ignorando o aspecto global,

$$V_{TC}^{LDA}(\vec{r}) = V_{TC}^{gas}[\rho(\vec{r})] \quad (2.18)$$

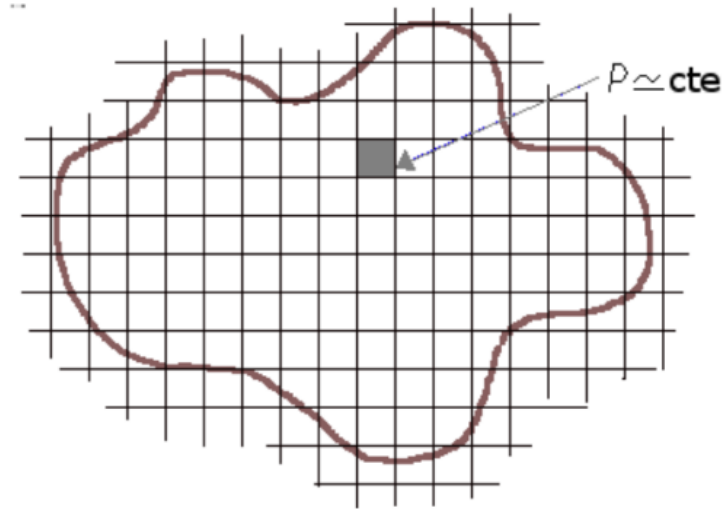


Figura 2.2 - Sistema eletrônico dividido em pequenos volumes, onde dentro de cada volume a densidade é considerada igual a de um gás uniforme, ou seja, constante.

Então, somando sobre todos os volumes teremos uma aproximação para o termo como um todo. Assim;

$$E_{TC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) E_{TC}[\rho(\vec{r})] d(\vec{r}), \quad (2.19)$$

onde o termo  $E_{TC}[\rho(\vec{r})]$  representa a energia de troca-correlação por partícula de um gás de elétrons uniforme de densidade constante, e pode ser dividido em duas partes como:  $E_{TC} = E_T + E_C$ , onde o termo  $E_T$  é o funcional de troca, que pode ser obtido de forma exata para o gás de elétrons uniforme e o termo  $E_C$  é o funcional de correlação, o qual costuma ser tomado das equações de Perdew e Zunger [67], que reproduz os resultados estatísticos para um gás de elétrons interagentes obtidos por Ceperley e Alder [68].

A LDA nos fornece uma maneira de definir as equações de Kohn-Sham, mas seus resultados não as resolvem de forma exata pois não estamos utilizando o verdadeiro funcional de troca-correlação. Sendo a LDA aplicável para sistemas onde a densidade eletrônica é aproximadamente uniforme, é uma aproximação muito utilizada para sólidos metálicos.



Ela apresenta baixo custo computacional, o que é uma grande vantagem, mas para átomos e moléculas, que possuem distribuições eletrônicas altamente não-homogêneas, a LDA é uma péssima aproximação. Deste modo, o desenvolvimento de novas aproximações torna-se necessário como, por exemplo, a aproximação do gradiente generalizado (GGA), a qual será descrita na próxima seção.

#### 2.4.4 Aproximação do Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation - GGA*)

Para os casos em que a densidade eletrônica não pode ser bem descrita por um modelo homogêneo como a LDA, utiliza-se a aproximação GGA, que leva em consideração não somente o valor da densidade eletrônica no volume definido na figura 2.2, mas também o gradiente da densidade eletrônica no volume e em seu entorno, onde a densidade de energia de troca e correlação está sendo calculada. Assim, o termo de troca e correlação é escrito como:

$$E_{TC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) E_{TC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d(\vec{r}). \quad (2.20)$$

A ideia física por trás da GGA é que as densidades de elétrons reais não são uniformes, portanto, incluindo informações sobre a variação espacial na densidade de elétrons (cada ponto ( $\vec{r}$ ) específico possui uma densidade e aos arredores desse ponto ocorre uma variação na densidade eletrônica, ou seja, este método é semi-local) pode-se criar um funcional com maior flexibilidade para descrever materiais reais. As equações que fundamentam a GGA são válidas para densidades que variam lentamente, assim, o funcional de troca-correlação deve ser expresso usando tanto a densidade eletrônica local como o gradiente da densidade de elétrons:

$$V_{TC}^{GGA}(\vec{r}) = V_{TC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]. \quad (2.21)$$

Apesar de a GGA apresentar informações mais reais do que a LDA, nem sempre ela é mais exata. Uma vez que existem várias formas em que a informação a partir do gradiente de densidade de elétrons podem ser incluídos em um funcional GGA, há um grande número de funcionais GGA distintos. Dois dos funcionais mais utilizados em cálculos que envolvem sólidos são o Perdew-Wang (PW91) [69] e o Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [70].

O funcional PBE consiste em uma simplificação da parametrização proposta por Perdew-Wang [69]. A construção do funcional PW91 é dada de modo a satisfazer tantas condições exatas quanto possível, já o funcional PBE é construído usando somente condições que são energeticamente significativas. O funcional de troca PBE é dado por:

$$E_x^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_x(\rho(\vec{r})) F_x^{PBE}(s) d\vec{r}, \quad (2.22)$$

onde  $F_x^{PBE}(s)$  é o fator de intensificação, que é escrito como

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + k \frac{k}{a + \frac{\mu s^2}{k}}, \quad (2.23)$$

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  $\rho$ , da densidade de magnetização (caso o spin seja considerado) e do gradiente da densidade através de  $s$ , equacionado por:

$$s = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2k_F\rho}, \quad (2.24)$$

onde  $k_F = (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}}$  é o vetor de onda de Fermi. E o funcional de correlação PBE é dado por:

$$E_C^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) (\epsilon_C(\rho(\vec{r})) + H_C^{PBE}(r_s, t)) d\vec{r}, \quad (2.25)$$

onde o termo  $H_C^{PBE}(r_s, t)$  é dado por

$$H_C^{PBE}(r_s, t) = \gamma \ln \left[ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left( \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right], \quad (2.26)$$

onde  $\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2}$ ,  $A(r_s) = \frac{\beta}{\gamma \left( \gamma e^{\frac{-\epsilon_c}{\gamma}} - 1 \right)}$ ,  $t(\vec{r}) = \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{2k_s \rho(\vec{r})}$  e  $k_s = \sqrt{\frac{4k_f}{\pi}}$ . Podemos observar que  $t$  é um gradiente de densidade sem dimensão,  $k_s$  é o número de onda de Thomas-Fermi,  $r_s$  consiste no raio de Seitz,  $A$  é um parâmetro e  $\beta$  e  $\gamma$  são constantes.

### 2.4.5 O Código SIESTA

O código computacional SIESTA [41] é um código *ab-initio*, que realiza cálculos de estrutura eletrônica para moléculas e sólidos, tendo seu formalismo baseado na teoria do funcional da densidade (DFT), com o uso de pseudopotenciais de norma conservada (ver apêndice B) e de um conjunto de bases obtidas da combinação linear de orbitais atômicos (LCAO). Para os nossos cálculos, utilizamos a base DZP.

#### 2.4.5.1 Funções de Base

Os orbitais  $\psi_i(r)$  da equação de Kohn-Sham 2.14 precisam ser expressos através de uma base para a realização dos cálculos. No programa SIESTA são empregadas funções de base atômicas localizadas, as quais possuem dois parâmetros importantes [41, 71];

- (i) número de orbitais por átomo
- (ii) o alcance destes orbitais

Com este tipo de base é possível obter boa precisão de cálculos com baixo custo computacional. Em contrapartida apresentam uma desvantagem relacionada à convergência, de forma que se faz necessário um cuidado especial ao se ajustar as bases para cada tipo de átomo.

#### 2.4.5.2 Orbitais Atômicos Numéricos

O programa SIESTA utiliza Orbitais Atômicos Numéricos (NAO), os quais são obtidos pela resolução da equação de Kohn-Sham para os pseudo-átomos isolados [72, 73]. O confinamento das funções de base é obtido estabelecendo-se um raio de corte no ponto onde os valores são suficientemente pequenos para serem desprezados.

Os orbitais atômicos confinados apresentam como vantagem o fato de que as interações se estendem numa região finita de átomos vizinhos. Desta forma, obtêm-se melhor eficiência computacional, pois não é necessário calcular a interação de um átomo com os seus vizinhos que estejam além do raio de corte dos seus orbitais.

### 2.4.5.3 Número de Orbitais por Átomo

A utilização dos NAOs permitem o trabalho com bases simples (*single- $\zeta$* (SZ)) ou bases mais completas (*double,multiple- $\zeta$* (DZ,MZ)). Além disso, pode-se adicionar uma flexibilização angular, chamada de função de polarização (P).

A base mínima SZ (*single- $\zeta$* ), possui somente uma função radial por momento angular para os estados de valência do átomo isolado. Ela permite a realização de cálculos rápidos com um grande número de átomos para obtenção de tendências qualitativas das ligações químicas e uma boa descrição da banda de valência.

Para uma maior flexibilidade nas partes angular e radial, faz-se necessária a adição de uma segunda função por momento angular, visto que a SZ é muito rígida para tais cálculos. O conjunto base obtido, adicionando-se esta segunda função, é conhecido como *double- $\zeta$* .

A base DZ (*double- $\zeta$* ), possui duas funções radiais por momento angular permitindo uma melhor descrição da parte radial. É possível adicionar flexibilização angular através das chamadas funções de polarização. Assim podemos ter as bases SZP e DZP, representadas a partir das duas anteriormente descritas [71].

Os raios das funções de base confinadas são definidos de maneira sistemática através de um único parâmetro, a correção de energia (*energy shift*). O seu significado é a quantidade de energia incrementada a um orbital devido ao fato de estar confinado. Todos os raios de corte são escolhidos de maneira que o incremento de energia seja sempre o mesmo, gerando uma base equilibrada.

### 2.4.5.4 O Alcance dos Orbitais

A grande vantagem de se utilizar orbitais atômicos estritamente localizados, que se anulam acima de um determinado raio de corte, deve-se ao fato das matrizes hamiltonianas e de sobreposição, nessa base, tornarem-se esparsas, ou seja, as interações se estendem em uma região finita de átomos vizinhos. O problema, para estas bases estritamente localizadas, é encontrar uma maneira sistemática de definir todos os raios das funções base, uma vez que tanto a exatidão como a eficiência computacional dependem deles. O modelo usual, no qual todos os raios são definidos em função de um só parâmetro, é a correção na energia, (*energy shift*), isto é, um incremento em energia que sofre o orbital quando está confinado. Tal processo aumenta a curvatura do orbital e, dessa forma, sua energia cinética. Limitando-se todos os raios de maneira que este incremento seja o mesmo para todos os orbitais, gera-se uma base que evita a transferência de carga.

A desvantagem deste método é que este implica em uma variação no espaço de Hilbert original e instabilidades numéricas podem ser produzidas. Além de encontrar uma base precisa de curto alcance queremos também eliminar dos nossos cálculos as funções de onda de caroço, que a única contribuição dessas funções para as ligações químicas é forçar que as funções de onda de valência sejam ortogonais aos estados de caroço. uma maneira de fazer isso é utilizando pseudopotenciais.

## 2.5 Sistemas Estudados

Para obter os resultados apresentados e discutidos no próximo capítulo, foram estudados nanotubos *armchair* e *zigzag* constituídos por átomos de carbono, boro e nitrogênio, com a estequiometria  $B_xC_yN_z$ , com  $x = 1$ ,  $y = 6, 8, 11$  e  $12$  e  $z = 1$ , de camada única e de dupla camada (DC) (apenas no caso dos nanotubos com quiralidade *zigzag*). As distâncias entre as paredes interna e externa dos tubos DC são de aproximadamente  $3,3 \text{ \AA}$ , a qual é referida como o valor ideal, para nanotubos de BN, de acordo com trabalho anterior [74]. Primeiramente tivemos que gerar os nanotubos a serem estudados. Estes nanotubos são criadas a partir de modelagem computacional, onde definimos a quantidade de hexágonos e o número de anéis no nanotubo e conseqüentemente o número de átomos que este nanotubo vai ter. Ainda temos a opção de podermos escolher entre a criação de planos e nanotubos, bem como entre as quiralidades *armchair* e *zigzag*, para este trabalho as duas quiralidades foram estudadas.

É importante salientar que o diâmetro inicial é definido pelas escolhas mencionadas acima, pois em primeiro lugar geramos um nanotubo composto somente por átomos de carbono (considerando-se o valor padrão para a distância C-C que é de  $1,42 \text{ \AA}$ ), o que nos possibilita a troca de forma arbitrária destes átomos pelos dopantes de nossa escolha, no nosso caso boro e nitrogênio, nas posições e proporções que desejarmos. Nossa escolha foi por faixas de BN diametralmente opostas intercaladas com faixas de C, conforme mostrado na figura 2.3. Esta forma foi escolhida pelo fato de que Machado et al. [75] observaram que as diferentes energias de *strain* para curvar as faixas de C e BN nos nanotubos com faixas paralelamente alinhadas pode levar a geometrias que se afastam significativamente da forma circular habitual.

Os tubos de dupla camada foram contruídos de tal forma que uma faixa de BN (C) no tubo externo esteja exatamente acima de uma faixa de BN (C) no tubo interno, como mostra a figura 2.4 onde as estruturas já estão otimizadas. Para a construção destas estruturas coaxiais, foram escolhidos os nanotubos de camada simples, (4,0), (5,0), (8,0), (13,0), (14,0), (16,0) e (25,0).

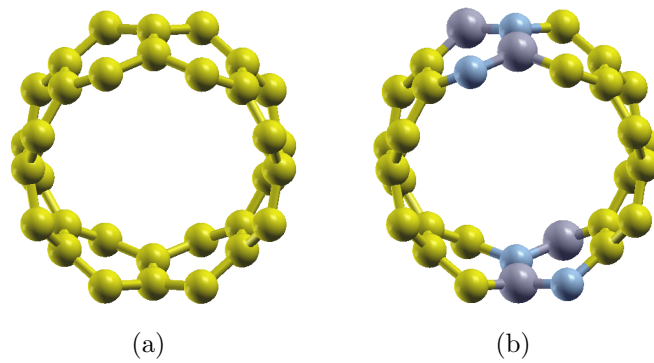


Figura 2.3 - Exemplos de nanotubos antes da otimização, em (a) gerada apenas com átomos de carbono e em (b) após a substituição parcial dos átomos de carbono por átomos de boro (esferas maiores) e nitrogênio (esferas menores).

Realizamos a análise deste tipo de deformação para nanotubos  $B_xC_yN_z$  ao variarmos seus diâmetros e as possíveis influências que estas deformações causariam nas estruturas de bandas e, por consequência, nas suas propriedades eletrônicas e energéticas. Para isso foram geradas diferentes estruturas com variadas estequiometrias, diâmetros e quiralidades conforme tabela 2.1.

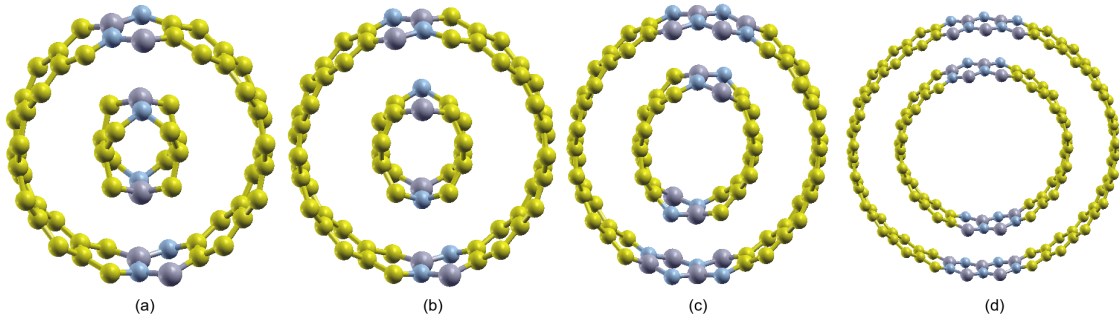


Figura 2.4 - Estruturas de dupla camada estudados, após a otimização. Em (a) temos um (4,0)  $BC_6N$  dentro de um (13,0)  $BC_{11}N$ , em (b) temos um (5,0)  $BC_8N$  dentro de um (14,0)  $BC_{12}N$ , em (c) temos um (8,0)  $BC_6N$  dentro de um (16,0)  $BC_6N$  e em (d) temos um (16,0)  $BC_6N$  dentro de um (25,0)  $BC_8N$ .

Para a realização dos cálculos empregamos um método de primeiros princípios, para o qual utilizamos o código computacional SIESTA. Este código realiza cálculos autoconsistentes e tem seu formalismo fundamentado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), com o termo de troca-correlação tratado através da aproximação do gradiente generalizado (GGA) com uso do funcional de troca e correlação PBE. Fizemos uso de pseudopotenciais de norma conservada de Troullier-Martins [76] para descrever as interações entre os núcleos iônicos e os elétrons de valência e de um conjunto de bases, obtidas da com-

Tabela 2.1 - Vetores quirais dos nanotubos de camada única, estequiometria, diâmetro inicial ( $D_i$ ), número total de átomos ( $N_T$ ) e os respectivos números de átomos de boro ( $N_B$ ), nitrogênio ( $N_N$ ) e carbono ( $N_C$ ) na célula de repetição do nanotubo.

Nanotubo	Estequiometria	$D_i$ (Å)	$N_T$	$N_B$	$N_N$	$N_C$
(4,4)	$BC_6N$	5,42	32	4	4	24
(6,6)	$BC_6N$	8,13	48	6	6	36
(8,8)	$BC_6N$	10,85	64	8	8	48
(10,10)	$BC_6N$	13,56	80	10	10	60
(14,14)	$BC_6N$	18,96	112	14	14	84
(20,20)	$BC_6N$	27,12	160	20	20	120
(4,0)	$BC_6N$	3,13	16	2	2	12
(5,0)	$BC_8N$	3,82	20	2	2	16
(8,0)	$BC_6N$	6,26	32	4	4	24
(10,0)	$BC_8N$	7,83	40	4	4	32
(13,0)	$BC_{11}N$	10,20	52	4	4	44
(14,0)	$BC_{12}N$	10,96	56	4	4	48
(16,0)	$BC_6N$	12,53	64	8	8	48
(25,0)	$BC_8N$	19,58	100	10	10	80
(28,0)	$BC_6N$	21,92	112	14	14	84
(40,0)	$BC_6N$	31,31	160	20	20	120

binacão linear de orbitais atômicos. Para os cálculos aqui apresentados, utilizamos a base DZP. A densidade de carga foi representada no espaço real utilizando um *mesh cutoff* de 100 *Ry*. A zona de Brillouin foi amostrada por um número mínimo de pontos  $k$  [77] necessários para atingir uma convergência de energia total dentro de 5 *meV*. Para cada nanotubo calculado foi gerada uma célula unitária tetragonal que se repete infinitamente na direção de crescimento do tubo. Os tamanhos das células unitárias em direções perpendiculares ao eixo dos nanotubos eram suficientemente grandes, com distâncias entre 21,30 Å e 245,95 Å, para evitar interações entre os nanotubos e suas imagens em células vizinhas. As posições atômicas e as dimensões das supercélulas tetragonais utilizados foram otimizadas utilizando métodos de gradiente conjugado até que as forças sobre os átomos e a tensão na célula unitária foram inferiores a 0,05 *eV/Å* e 1 *GPa*, respectivamente. Para a visualização das estruturas e criação das imagens utilizamos o código XCrysDen [78].

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Análise Estrutural

As configurações iniciais das estruturas foram criadas baseadas no trabalho de Machado et al. [75], os quais observaram deformações nas estruturas após a realização da otimização geométrica. Então, verificamos o diâmetro dos nanotubos antes da otimização geométrica. Dessa forma, foi possível realizar uma nova medida depois da otimização para comparar os valores, comprovando se houve ou não alguma deformação na estrutura, a qual inicialmente era um cilindro perfeito. Após a realização dos cálculos computacionais, nossos resultados mostraram que os átomos dos tubos sofreram um rearranjo, o que causou uma alteração na estrutura tubular perfeita inicial dos nanotubos, que tinham apenas um diâmetro denominado  $D_i$  (valor inicial de diâmetro medido antes da otimização), e passaram a ter formato elipsoidal, apresentando dois diâmetros diferentes, os quais denominamos  $D_{BN}$  e  $D_C$  (diâmetro entre faixas opostas de  $BN$  e  $C$  medidas após a otimização), como é possível ver na figura 3.1.

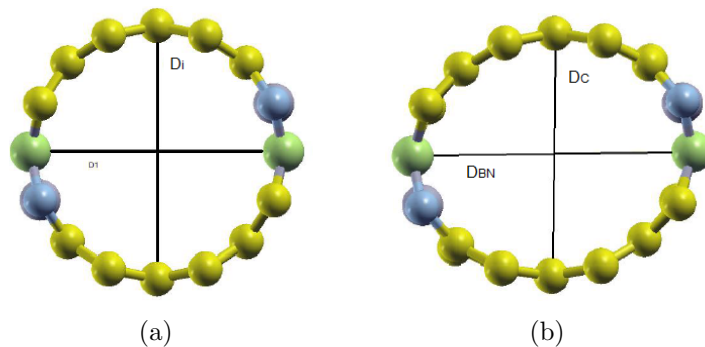


Figura 3.1 - (a) antes da otimização, onde  $D_i$  representa o diâmetro inicial e em (b) após a otimização, onde  $D_C$  representa a nova medida entre as faixas de carbono e  $D_{BN}$  refere-se ao diâmetro medido entre as faixas opostas composta por boro e nitrogênio.

De acordo com a equação 3.1, fomos capazes de calcular a excentricidade dos nanotubos, considerando-se os dois novos diâmetros de um determinado tubo. Os resultados para este cálculo são apresentados na tabela 3.1, que mostra os diâmetros após a otimização e a excentricidade dos sistemas de camada única analisados.

$$\epsilon = \sqrt{1 - \frac{(D_{me}/2)^2}{(D_{ma}/2)^2}}, \quad (3.1)$$



onde  $D_{me}$  é o diâmetro menor e  $D_{ma}$  é o diâmetro maior. Nesta equação o valor zero representa uma circunferência perfeita e valores  $0 < \epsilon < 1$  representam uma elipse, onde quanto mais próximo de 1 maior a deformação.

Tabela 3.1 - Vetores quirais, diâmetro dos nanotubos antes dos cálculos ( $D_i$ ), diâmetro medido em relação as faixas compostas de boro e nitrogênio ( $D_{BN}$ ), diâmetro medido em relação as faixas de carbono ( $D_C$ ) e na última coluna as excentricidades dos nanotubos ( $\epsilon$ ).

Vetores quirais	$D_i$	$D_{BN}$	$D_C$	$\epsilon$
(4,4)	5,42	5,90	5,35	0,42
(6,6)	8,13	8,35	8,28	0,13
(8,8)	10,85	11,15	11,08	0,11
(10,10)	13,56	13,98	13,89	0,11
(14,14)	18,96	19,45	19,37	0,09
(20,20)	27,12	27,74	27,61	0,09
(4,0)	3,13	3,67	3,10	0,54
(5,0)	3,82	4,56	3,60	0,61
(8,0)	6,26	6,95	6,06	0,49
(10,0)	7,83	8,49	7,59	0,45
(13,0)	10,20	10,47	10,41	0,11
(14,0)	10,96	11,17	11,20	0,07 i
(16,0)	12,53	12,73	12,82	0,12 i
(25,0)	19,58	19,81	20,01	0,14 i
(28,0)	21,92	22,14	22,40	0,15 i
(40,0)	31,31	31,55	31,99	0,16 i

Considerando os valores da tabela 3.1, observamos que todas as estruturas estudadas sofreram deformações, sendo que a maioria dos sistemas ((4,4), (6,6), (8,8), (10,10), (14,14), (20,20), (4,0), (5,0), (8,0), (10,0) e (13,0)) apresentaram o mesmo padrão de deformação, com  $D_C < D_{BN}$ , ou seja, as faixas de C reduzem as suas curvaturas enquanto as de BN aumentam, se comparado com o nanotubo não otimizado. Conseqüentemente, será usado  $D_{me}$  como  $D_C$  e  $D_{BN}$  é usado como  $D_{ma}$  na equação 3.1. Este padrão já era esperado tendo em vista que o sistema é energeticamente favorecido quando as partes de C reduzem a sua curvatura (ficando mais planas), mesmo que as partes de BN tenham que aumentar a suas curvaturas [79].

Para os nanotubos restantes ((14,0), (16,0), (25,0), (28,0) e (40,0)) observamos um padrão oposto, com  $D_C > D_{BN}$ , ou seja, para a equação 3.1 continuar matematicamente válida tivemos que inverter a ordem de divisão e nestes casos usar  $D_{me}$  como  $D_{BN}$  e  $D_C$  é usado como  $D_{ma}$ . Para estes casos o valor de  $\epsilon$  está seguido do termo  $i$  na tabela 3.1. Uma vez que

as estruturas apresentam diferentes estequiometrias ( $BC_6N$ ,  $BC_8N$ ,  $BC_{11}N$  e  $BC_{12}N$ ), é possível concluir que este novo efeito é associado ao diâmetro: para os tubos menores as faixas de C tendem a reduzir a sua curvatura, enquanto que para os maiores se observa uma redução da curvatura para as partes de BN. Este fato pode estar relacionado com os valores de energia de *strain*, as quais são menores para diâmetros maiores.

Considerando-se a situação em que  $D_C < D_{BN}$ , um resultado semelhante foi observado anteriormente para um nanotubo (8,0)  $BC_2N$  [75], onde a excentricidade obtida foi de 0,52 a qual foi relacionada com os diferentes valores de energia de *strain* associados às folhas de BN hexagonal (h-BN) e grafeno. Para a nossa estrutura (8,0)  $BC_6N$ ,  $\epsilon = 0,49$ , onde esta diferença de excentricidade pode estar associada a mudança na estequiometria. Isto é, para a  $BC_2N$  temos concentrações iguais de BN e C já para a  $BC_6N$  aumentamos a concentração de C e como consequência diminuímos a de BN. O sistema é energeticamente favorecido quando as partes de C reduzem a sua curvatura, mesmo que as partes de BN aumentem as suas [79], o número de átomos de B e de N, ou seja, o comprimento da faixa de BN (para esta configuração) é um fator que regula a deformação de um dado tubo seguindo uma regra simples: quanto menor a faixa de BN menor a deformação e vice-versa. Entretanto, um limite para este comportamento deve existir.

O quanto de deformação uma estrutura vai ter, está associado a alguns parâmetros, como é o caso da estequiometria, que foi discutido acima. Pelos dados da tabela 3.1 podemos notar que outro parâmetro determinante para a excentricidade de nanotubos é o seu diâmetro.

Comparando apenas os nanotubos de quiralidade *armchair*, conforme mostrado na tabela 3.2, observamos claramente a tendência de que a excentricidade diminui com o aumento do diâmetro do nanotubo. Para as estruturas maiores, a partir da (8,8), notamos que os valores de excentricidade não apresentam grandes variações, sendo que a diferença de diâmetro entre a estrutura (8,8) e a (20,20) é de 16,27Å e na excentricidade a variação entre essas duas estruturas é de apenas 0,02. Por outro lado, a diferença entre a estrutura (4,4) e a (8,8) é de apenas 5,43Å mas na excentricidade esta variação é de 0,31. Este comportamento nos dá indícios de que deva existir um valor de diâmetro para o qual ocorra uma saturação no valor da excentricidade e a partir deste diâmetro limite a excentricidade se torne constante.

Considerando agora apenas os nanotubos com quiralidade *zigzag*, como representado na tabela 3.3, o mesmo padrão é observado, ou seja, conforme o diâmetro da estrutura aumenta sua excentricidade diminui e a variação nos valores de excentricidade também se tornam menores. Para essas estruturas, no entanto, observamos uma inversão nos valores

Tabela 3.2 - Nanotubos de quiralidade *armchair*, diâmetro antes dos cálculos ( $D_i$ ), diâmetro medido em relação as faixas compostas de boro e nitrogênio ( $D_{BN}$ ), diâmetro medido em relação as faixas de carbono ( $D_C$ ) e na última coluna as excentricidades dos nanotubos ( $\epsilon$ ).

Vetores quirais	$D_i$	$D_{BN}$	$D_C$	$\epsilon$
(4,4)	5,42	5,90	5,35	0,42
(6,6)	8,13	8,35	8,28	0,13
(8,8)	10,85	11,15	11,08	0,11
(10,10)	13,56	13,98	13,89	0,11
(14,14)	18,96	19,45	19,37	0,09
(20,20)	27,12	27,74	27,61	0,09

medidos para  $D_C$  e  $D_{BN}$  a partir do nanotubo (14,0) e conforme justificado anteriormente, teremos a terminação  $i$  para representar que houve está inversão.

Tabela 3.3 - Nanotubos de quiralidade *zigzag*, diâmetro antes dos cálculos ( $D_i$ ), diâmetro medido em relação as faixas compostas de boro e nitrogênio ( $D_{BN}$ ), diâmetro medido em relação as faixas de carbono ( $D_C$ ) e na última coluna as excentricidades dos nanotubos ( $\epsilon$ ).

Vetores quirais	$D_i$	$D_{BN}$	$D_C$	$\epsilon$
(4,0)	3,13	3,67	3,10	0,54
(5,0)	3,82	4,56	3,60	0,61
(8,0)	6,26	6,95	6,06	0,49
(10,0)	7,83	8,49	7,59	0,45
(13,0)	10,20	10,47	10,41	0,11
(14,0)	10,96	11,17	11,20	0,07 i
(16,0)	12,53	12,73	12,82	0,12 i
(25,0)	19,58	19,81	20,01	0,14 i
(28,0)	21,92	22,14	22,40	0,15 i
(40,0)	31,31	31,55	31,99	0,16 i

Na tabela 3.3, podemos observar que o nanotubo (5,0) apresenta uma excentricidade de 0,61, que é um valor maior do que o apresentado pelo nanotubo (4,0) que é de 0,54. Sendo assim, ele não estaria respeitando a tendência observada anteriormente para todas as estruturas, que seria de quanto maior o diâmetro menor a excentricidade. Mas podemos justificar este fato, em partes, pelo fato de sua estrutura inicial (antes de ser otimizada) já apresentar uma deformação, conforme pode ser visto na figura 3.2. Entretanto, comparando nanotubos com a mesma estequiometria e diferentes diâmetros, tais como os sistemas (4,0), (8,0), (16,0), (28,0) e (40,0)  $BC_6N$ , com  $\epsilon = 0,54, 0,49, 0,12i, 0,15i$  e  $0,16i$  respectivamente, notamos a tendência de que quanto maior for o diâmetro inicial do nanotubo menor será sua deformação (medida pela excentricidade). O mesmo efeito

é observado quando se comparam os sistemas  $BC_8N$  com  $\epsilon = 0,61$ ,  $0,50$  e  $0,14i$  para os nanotubos  $(5,0)$ ,  $(10,0)$  e  $(25,0)$ , respectivamente. Este comportamento pode ser exclusivamente relacionado com o ganho de energia associado com a deformação da estrutura, uma vez que os tubos de maior diâmetro apresentam naturalmente valores de energia de *strain* mais baixas e, por conseguinte, valores menores de  $\epsilon$ .

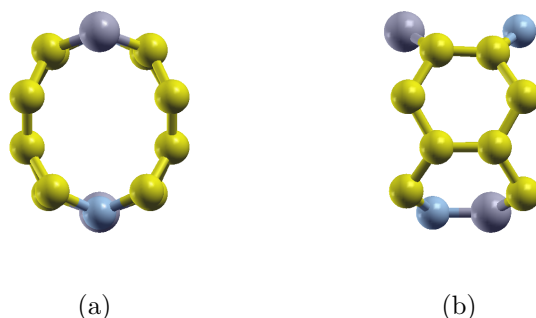


Figura 3.2 - Estrutura  $(5,0)$  antes da otimização, em (a) vista frontal onde podemos perceber sua deformação inicial e em (b) vista lateral onde notamos que esta deformação é causada pelo fato de que os átomos de boro e nitrogênio se projetam acima dos átomos de carbono.

Este mesmo tipo de análise foi realizada para as estruturas de dupla camada, as quais são formadas pela união de dois dos nanotubos de única camada apresentados na tabela 3.3. Para a estrutura de camada dupla utilizamos a denominação  $(n_{int},0)@(n_{ext},0)$ . Por exemplo, o sistema de dupla camada formado pelo nanotubo  $(4,0)$  como camada interna e o nanotubo  $(13,0)$  como camada externa terá a nomenclatura  $(4,0)@(13,0)$ . Todas as estruturas de dupla camada estão expostas na tabela 3.5.

Para as estruturas de dupla camada, quando observamos os tubos externos ( $(13,0)$ ,  $(14,0)$ ,  $(16,0)$  e  $(25,0)$ ) (ver tabela 3.5), podemos notar que eles apresentam um aumento considerável nos valores de  $\epsilon$ , se compará-los com os tubos de camada única. Deste modo, é interessante analisar se os nanotubos internos são limitados pelos externos ou vice-versa. De acordo com os nossos resultados, é evidente que os nanotubos externos são mais influenciados pela presença dos internos e não o oposto. Isso pode ser visto claramente se analisarmos o nanotubo  $(16,0)$   $BC_6N$  camada única ( $\epsilon = 0,12 i$ ), e este mesmo sistema em DC como o tubo interno ( $\epsilon = 0,07 i$ ) e DC como o tubo externo ( $\epsilon = 0,39$ ). Este efeito para o nanotubo  $(16,0)$  é extremamente interessante, visto que, quando ele é de única camada observamos alterações na sua seção transversal de modo a minimizar a energia de *strain*, no entanto, quando ele está encapsulando um tubo  $(8,0)$  (com  $\epsilon = 0,57$ ), notamos um aumento considerável na sua excentricidade (e curvatura), variando de  $0,12 i$  para

0,39.

Outro fator que também influencia na deformação é a quiralidade. Observamos que para os nanotubos (4,4) e (8,0), que tem a mesma estequiometria e valores de diâmetros iniciais próximos, mesmo o nanotubo (8,0) sendo maior ele apresenta maior deformação. Este padrão se repete para todos os nanotubos com quiralidade *zigzag* quando comparados com os de quiralidade *armchair* (ver tabela 3.4). Este comportamento pode ser explicado segundo Ribas [80] em termos de que estruturas *zigzag* apresentam maior grau de flexibilidade para se deformarem do que as estruturas *armchair*, ou seja, as ligações C-C paralelas ao eixo de um tubo *zigzag* comportam-se como se fossem dobradiças conectando dois hexágonos adjacentes. Por outro lado, para nanotubos *armchair* este grau de liberdade não é observado.

Tabela 3.4 - Vetores quirais, estequiometria, valores dos diâmetros iniciais  $D_i$  e a excentricidade. Esta tabela está organizada em ordem crescente dos valores de diâmetros iniciais.

Vetores quirais	estequiometria	$D_i$ (Å)	excentricidade
(4,0)	$BC_6N$	3,13	0,54
(5,0)	$BC_8N$	3,82	0,61
(4,4)	$BC_6N$	5,42	0,42
(8,0)	$BC_6N$	6,26	0,49
(6,6)	$BC_6N$	8,13	0,13
(13,0)	$BC_{11}N$	10,20	0,11
(8,8)	$BC_6N$	10,85	0,11
(14,0)	$BC_{12}N$	10,96	0,07 i
(16,0)	$BC_6N$	12,53	0,12 i
(10,10)	$BC_6N$	13,56	0,11
(14,14)	$BC_6N$	18,96	0,09
(25,0)	$BC_8N$	19,58	0,14 i
(28,0)	$BC_6N$	21,92	0,15 i
(20,20)	$BC_6N$	27,12	0,09
(40,0)	$BC_6N$	31,31	0,16 i

Observando os resultados mostrados na tabela 3.5, podemos notar alterações nos valores de  $\epsilon$  associadas com a deformação dos tubos coaxiais. Considerando as estruturas internas ((4,0), (5,0), (8,0) e (16,0)) pouca flutuação foi observada, com um ligeiro aumento na excentricidade (e curvatura) para a maioria dos nanotubos se comparado aos sistemas de camada única, sendo a exceção (5,0). É importante destacar que a diminuição do valor absoluto de uma excentricidade “invertida” (como observado para o sistema (16,0)) pode ser visto como um crescimento de  $\epsilon$ .

Tabela 3.5 - Vetores quirais, excentricidade do tubo interno ( $\epsilon_{int}$ ) e excentricidade do tubo externo ( $\epsilon_{ext}$ )

Nanotubos	$\epsilon_{int}$	$\epsilon_{ext}$
(4,0)@(13,0)	0,56	0,23
(5,0)@(13,0)	0,59	0,27
(5,0)@(14,0)	0,60	0,24
(8,0)@(16,0)	0,57	0,39
(16,0)@(25,0)	0,07 i	0,07 i

Em resumo, observamos que ao comparar os nanotubos com a mesma estequiometria ( $BC_6N$ ) e mesma quiralidade mas com diâmetros diferentes, facilmente percebemos a partir da tabela 3.1, que a deformação, a qual é medida pela excentricidade, é inversamente proporcional ao valor de  $D_i$  para todos os sistemas. Este comportamento pode ser relacionado com o ganho de energia associado com a deformação da estrutura, uma vez que os tubos maiores apresentam, naturalmente, valores de energia de *strain* mais baixas em virtude de terem os seus diâmetros maiores e menor curvatura, conseqüentemente, valores menores de excentricidade.

Além disso, um novo efeito (inversão) foi observado para os nanotubos (14,0), (16,0), (25,0), (28,0) e (40,0), que apresentaram  $D_C > D_{BN}$  após a otimização geométrica. Uma vez que estes nanotubos apresentam a mesma quiralidade e estequiometria, variando apenas seus diâmetros para valores maiores, somos levados a entender que se trata de um efeito associado ao diâmetro. Neste sentido, ao comparar as estruturas (28,0) e (40,0) com a estrutura (20,20) que possui valor de diâmetro intermediário entre as duas citadas anteriormente, não observamos esta inversão para a estrutura (20,20). O que pode ser justificado pelo fato que, como visto anteriormente, nanotubos *zigzag* têm maiores deformações. Este fato provavelmente acentua este efeito de inversão para os tubos *zigzag* tornando observável em diâmetros menores. Entretanto, este mesmo efeito deverá ser observado também nos nanotubos *armchair* só que em valores maiores de diâmetro e provavelmente em nanotubos quirais, os quais não foram analisados neste trabalho.

### 3.2 Análise Energética

Para investigar a estabilidade de nossos nanotubos foram calculadas as suas energias de formação de acordo com a equação 3.2.

$$E_f = E_T - n_B E_B - n_N E_N - n_C E_C, \quad (3.2)$$

onde  $E_f$  é a energia de formação do nanotubo,  $E_T$  é a energia total do nanotubo após a otimização,  $n_B$ ,  $n_C$  e  $n_N$  representam os números de átomos de boro, carbono e nitrogênio na unidade de repetição que gera o nanotubo e  $E_B$ ,  $E_C$  e  $E_N$  representam as energias dos átomos livres de boro, carbono e nitrogênio, respectivamente.

Para termos uma comparação entre estruturas que não contenham o mesmo número de átomos, utilizamos a equação 3.3, que nos fornece a energia de formação por átomo, isto é, ela nos dá informações sobre a energia que cada átomo ganha ou perde para formar a estrutura analisada.

$$E_{fa} = \frac{E_f}{n_T}, \quad (3.3)$$

onde  $E_{fa}$  é a energia de formação por átomo,  $E_f$  é dada por 3.2 e  $n_T$  é o número total de átomos, dado pela soma do número de átomos de boro, carbono e nitrogênio que constituem a unidade de repetição que gera o nanotubo. Os valores obtidos estão na tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Vetores quirais, estequiometria, os diâmetros iniciais  $D_i$ , os valores obtidos para a energia de formação por átomo ( $E_{fa}$ ), o número total de ligações na unidade de repetição que gera o nanotubo ( $T_L$ ), o número de ligações desfavoráveis ( $L_D$ ) e na última coluna os valores para a razão entre o número de ligações totais e o número de ligações desfavoráveis na unidade de repetição que gera o nanotubo ( $T_L/L_D$ ).

Vetores quirais	estequiometria	$D_i$	$E_{fa}$	$T_L$	$L_D$	$T_L/L_D$
(4,4)	$BC_6N$	5,42	- 10,25	40	8	5
(6,6)	$BC_6N$	8,13	- 10,38	60	8	7,5
(8,8)	$BC_6N$	10,85	- 10,48	80	8	10
(10,10)	$BC_6N$	13,56	- 10,50	100	10	10
(14,14)	$BC_6N$	18,96	- 10,52	140	10	14
(20,20)	$BC_6N$	27,12	- 10,58	200	8	25
(4,0)	$BC_6N$	3,13	- 9,79	20	8	2,5
(5,0)	$BC_8N$	3,82	- 9,75	25	8	3,12
(8,0)	$BC_6N$	6,26	- 10,35	40	8	5
(10,0)	$BC_8N$	7,83	- 10,15	—	—	—
(13,0)	$BC_{11}N$	10,20	- 9,95	65	8	8,12
(14,0)	$BC_{12}N$	10,96	- 9,90	70	8	8,75
(16,0)	$BC_6N$	12,53	- 10,53	80	8	10
(25,0)	$BC_8N$	19,58	- 10,30	125	8	15,62
(28,0)	$BC_6N$	21,92	- 10,58	140	8	17,5
(40,0)	$BC_6N$	31,31	- 10,60	200	8	25

Vários fatores são conhecidos por influenciar a estabilidade de nanoestruturas  $B_xC_yN_z$ , como estequiometria, quiralidade, número e tipo de ligações, diâmetro e excentricidade. Uma vez que as ligações BN têm um caráter mais estável quando comparadas com as CC [81], espera-se que um nanotubo com uma estequiometria rica em BN apresente energias de formação inferiores. Além disso, a organização dos átomos no tubo é importante, uma vez que foi demonstrado que a segregação é energeticamente favorecida em nanoestruturas  $B_xC_yN_z$  [82] e que as ligações BN e CC são favorecidas em detrimento das ligações CN e CB nessa ordem [81]. Considerando o papel da energia de *strain* [79], o diâmetro de um dado nanotubo também desempenha um papel importante em relação à sua estabilidade [83], sendo que a energia de *strain* é maior para os nanotubos de C do que para os nanotubos de BN [79]. Finalmente, um rearranjo local dos átomos, com a alteração da seção transversal das estruturas tubulares com organizações específicas foi encontrado para influenciar nos valores da energia de formação [75]. Todos estes fatores serão levados em conta para a análise dos resultados.

Considerando apenas estruturas que possuem a mesma estequiometria ( $BC_6N$ ) e camadas simples, observaremos primeiramente a influência da quiralidade, através da análise da tabela 3.6, levando em consideração apenas os valores de  $E_{fa}$  (para os quais quanto maior for o valor, em módulo, mais estável é a estrutura). Neste caso, analisando para os nanotubos *armchair* e *zigzag* separadamente, é fácil perceber que eles apresentam o mesmo padrão, ou seja, conforme o diâmetro da estrutura vai aumentando ela vai se tornando cada vez mais estável. Considerando a diferença de energia entre os menores nanotubos e os maiores, notamos que para os de maiores diâmetros os valores não variam tão significativamente, o que nos leva a acreditar que para diâmetros muito maiores estes valores de energia devem saturar e então teremos uma uniformidade na energia que vai ser independente do diâmetro, a partir de um certo valor limite. Isto é esperado, pois como discutido na análise estrutural, efeitos de curvatura resultam em um grande *stress* estrutural, então, aumentar o diâmetro diminui o *stress*, o que diminui também a energia de formação.

Analisando agora os nanotubos *zigzag* separadamente (considerando todas as estequiometrias estudadas), podemos perceber que eles não seguem o mesmo padrão apresentado quando mantemos a estequiometria fixa. Neste caso, notamos consideráveis variações nos valores de energia entre as estruturas, obtendo nanotubos com diâmetros muitos menores e mais estáveis do que outros com diâmetros maiores. Por exemplo, podemos citar a comparação entre o nanotubo (8,0) que apresenta uma energia de formação de  $-10,35$  eV e tem diâmetro de  $6,26$  Å e o nanotubo (14,0) que apresenta uma energia de formação de  $-9,90$  eV e tem diâmetro de  $10,96$  Å. Como essas estruturas apresentam a mesma quiralidade,



tendo de diferente apenas a estequiometria e o valor da razão  $T_L/L_D$ , podemos pressupor que algum destes dois fatores seja dominante sobre a influência do diâmetro.

Além disso, a organização dos átomos no tubo é importante, uma vez que foi demonstrado que estruturas mais estáveis são aquelas que possuem maior número de ligações do tipo  $C-C$  e  $B-N$  minimizando o número de ligações do tipo  $C-N$  e  $C-B$  [84] em nanoestruturas  $B_xC_yN_z$ , sendo assim ligações  $B-N$  e ligações  $C-C$  são consideradas como favoráveis e ligações  $C-B$  e  $C-N$  como desfavoráveis. Para realizar este tipo de análise, consideramos a razão entre o número total de ligações na unidade de repetição que gera o nanotubo  $T_L$  e o número de ligações consideradas desfavoráveis  $L_D$  contidas na mesma estrutura, os valores obtidos estão na tabela 3.6. Para esta análise, devemos considerar que quanto maior for o valor obtido para  $T_L/L_D$ , maior deverá ser a estabilidade do nanotubo, o que é comprovado pelos valores na tabela 3.6 para os nanotubos *armchair*, mas quando observamos os nanotubos *zigzag*, o mesmo padrão só é válido para as estruturas que possuem a mesma estequiometria.

Considerando o papel da energia de *strain*, o diâmetro de um tubo também desempenha um papel relativamente importante na sua estabilidade. De forma direta, quanto maior o diâmetro, mais estável é a estrutura e esta relação é válida para nanotubos onde apenas o que varia é o diâmetro. Este efeito está relacionado tanto com a redução da energia de deformação, assim como com o aumento relativo da quantidade das ligações  $B-N$  e  $C-C$  em comparação com o número aproximadamente constante da quantidade de ligações  $C-B$  e  $C-N$  para as estruturas maiores. Analisando todos os tubos, pela tabela 3.7, que está organizada em modo crescente do valor do diâmetro, observamos que as estruturas seguem uma ordem de estabilidade também crescente juntamente com o diâmetro e com o valor da razão  $T_L/L_D$ , como seria esperado, com exceção dos nanotubos (13,0) e (14,0) os quais apresentam as estequiometrias com maiores concentrações de C. Mas ao considerarmos as quiralidades, podemos perceber que tubos com mesmo número de átomos mas estequiometrias diferentes, o mais estável é sempre o *zigzag*. Comparando o (28,0) com o (20,20), mesmo o primeiro sendo menor e com menor número de átomos e relação  $T_L/L_D$ , ele tem o mesmo valor de energia de formação que o (20,20). Deste modo a partir dos valores aqui apresentados, podemos concluir que estruturas com estequiometria  $BC_6N$  tornam a quiralidade *zigzag* mais estável em comparação com a *armchair* e que esta estequiometria é a mais estável comparada com as demais estequiometrias.

Agora, analisando os resultados para as energias de formação dos sistemas de dupla camada, as quais estão mostradas na tabela 3.8, nós observamos que a configuração mais estável (8,0)@(16,0) é composta por duas estruturas de estequiometria  $BC_6N$  e é o sistema de DC que apresenta a maior  $\epsilon$  combinada. Sendo o segundo sistema mais estável

Tabela 3.7 - Vetores quirais, valores dos diâmetros iniciais  $D_i$ , os valores obtidos para a energia de formação por átomo ( $E_{fa}$ ), o número total de ligações ( $T_L$ ), o número de ligações desfavoráveis ( $L_D$ ) e na última coluna os valores para a razão entre o número de ligações totais e o número de ligações desfavoráveis na unidade de repetição que gera o nanotubo ( $T_L/L_D$ ).

Vetores quirais	$D_i$ (Å)	$E_{fa}$ (eV/atom)	$T_L$	$L_D$	$T_L/L_D$
(4,0)	3,13	- 9,79	20	8	2,5
(5,0)	3,82	- 9,75	25	8	3,12
(4,4)	5,42	- 10,25	40	8	5
(8,0)	6,26	- 10,35	40	8	5
(6,6)	8,13	- 10,38	60	8	7,5
(13,0)	10,20	- 9,95	65	8	8,12
(8,8)	10,85	- 10,48	80	8	10
(14,0)	10,96	- 9,90	70	8	8,75
(16,0)	12,53	- 10,53	80	8	10
(10,10)	13,56	- 10,50	100	10	10
(14,14)	18,96	- 10,52	140	10	14
(25,0)	19,58	- 10,30	125	8	15,62
(28,0)	21,92	- 10,58	140	8	17,5
(20,20)	27,12	- 10,58	200	8	25
(40,0)	31,31	- 10,60	200	8	25

o (16,0)@(25,0), que é composto por um nanotubo interno de estequiometria  $BC_6N$  e um nanotubo externo de estequiometria  $BC_8N$ , as quais foram vistas como as duas mais favoráveis para os sistemas estudados. Para uma melhor análise, calculamos os valores de energia média de formação através da equação:

$$E_{fm} = \frac{E_{fint} + E_{fext}}{2}, \quad (3.4)$$

onde  $E_{fint}$  é a energia de formação do nanotubo que forma a camada interna e  $E_{fext}$  é a energia de formação do nanotubo que forma a camada externa, ambas calculadas para os sistemas como única camada. Assim, considerando um nanotubo de dupla camada como sendo a soma de dois sistemas de camada única. Os resultados obtidos estão expostos na tabela 3.8. Como pode ser visto, o mesmo padrão (ordem) foi apresentado por  $E_f$  e  $E_{fm}$ , portanto, podemos concluir que os mesmos fatores influenciam tanto os tubos de camada única como os de dupla camada, com um pequeno desvio associado com a distância entre as paredes. Além disso, os sistemas de dupla camada apresentam valores absolutos de  $E_f$  ligeiramente maiores se comparados com os de camada única, ou seja, o mais estável dupla camada é menos estável do que o camada única mais estável. No entanto, uma vez

que a configuração de dupla camada é sempre mais estável do que o tubo interno, um arranjo de dupla camada pode ser visto como um modo de estabilizar tubos menores.

Tabela 3.8 - Vetores quirais, excentricidade do tubo interno ( $e_{int}$ ), excentricidade do tubo externo ( $e_{ext}$ ) e energia de formação ( $E_{fa}$ ) para os nanotubos de dupla camada estudados. Na quinta coluna temos a energia de formação média ( $E_{fm}$ ) considerando o DC e a soma dos nanotubos isolados. Na última coluna mostra-se a diferença entre a energia de um sistema de DC e a soma das energias dos seus constituintes isolados ( $\Delta E$ ).

Nanotubos	$e_{int}$	$e_{ext}$	$E_{fa}$ (eV/atom)	$E_{fm}$ (eV/atom)	$\Delta E$ (eV)
(4,0)@(13,0)	0,56	0,23	-9,92	-9,87	-0,34
(5,0)@(13,0)	0,59	0,27	-9,89	-9,85	0,40
(5,0)@(14,0)	0,60	0,24	-9,86	-9,83	-0,32
(8,0)@(16,0)	0,57	0,39	-10,46	-10,44	0,41
(16,0)@(25,0)	0,07 i	0,07 i	-10,39	-10,42	-0,58

Por fim, calculamos a diferença total de energia dada por

$$\Delta E = E_t(n,0)@(n,0) - [E_t(n_{int},0) + E_t(n_{ext},0)], \quad (3.5)$$

onde  $E_t(n,0)@(n,0)$  é a energia total do sistema de dupla camada,  $E_t(n_{int},0)$  é a energia total do nanotubo (como sistema isolado) que forma a camada interna e  $E_t(n_{ext},0)$  é a energia total do nanotubo (como sistema isolado) que forma a camada externa. Os resultados estão na tabela 3.8. É importante ressaltar aqui o fato de que como todas as energias apresentam valores negativos, então, pela equação 3.5 teremos que se a soma das energias dos nanotubos isoladamente for maior do que a energia total do sistema de dupla camada o resultado será um valor positivo. Por outro lado, se a energia total do sistema de dupla camada for superior ao valor da soma das energias das estruturas isoladas, o resultado será um valor negativo.

Através destes resultados é interessante notar que valores positivos representam que a estrutura prefere se manter separada ao invés de formar o nanotubo de dupla camada. Valores negativos representam o fato de que é energeticamente favorável para os nanotubos formarem o sistema de dupla camada. Deste modo alguns sistemas de dupla camada são energeticamente desfavoráveis quando comparado com os dois nanotubos de camada única. Deste modo é interessante chamar a atenção para o fato de que o sistema (8,0)@(16,0), que é o que apresenta menor energia (maior estabilidade) para os sistemas de

dupla camada, não é favorecido energeticamente e prefere ficar como estruturas isoladas.

No entanto, resultados semelhantes foram observados para nanotubos puros de  $BN$  dupla camada [74], onde foi observado o indício de que possa existir uma regra que defina previamente através dos vetores quirais quais estruturas terão preferência por formar estruturas de dupla camada. Para o trabalho citado anteriormente a regra observado foi  $(n, 0)@(n + 8, 0)$  com uma distância média entre as paredes em torno de  $3,0 \text{ \AA}$ .

Finalmente, nossos resultados para os sistemas  $B_x C_y N_z$  de dupla camada analisados nesta dissertação, nos mostram que temos indícios de que uma regra  $(n, 0)@(n + 9, 0)$  deve existir e que ela garante uma maior estabilidade para estes sistemas. A importância do arranjo coaxial sobre a estequiometria pode ser visto se observarmos as estruturas com  $\Delta E$  negativo, que apresentam três tipos diferentes de combinações de estequiometria. Para estas estruturas, as distâncias médias entre as parede calculadas são  $3,6 \text{ \AA}$  para as paredes de B-N e  $3,6 \text{ \AA}$  para as paredes de C-C.

### 3.3 Análise Eletrônica

As estruturas de bandas dos nanotubos estudados neste trabalho estão expostas na figura 3.3 para os de quiralidade *armchair*, na figura 3.4 para os de quiralidade *zigzag* e na figura 3.5 para os sistemas que formaram os nanotubos de dupla camada. Analisando a figura 3.3 podemos observar que as estruturas menores são semicondutoras, sendo o (4,4) um semicondutor de gap indireto com valor de  $0,57 \text{ eV}$ . Já as estruturas (6,6), (8,8), e (10,10) apresentam gaps diretos com valores de  $0,75 \text{ eV}$ ,  $0,10 \text{ eV}$  e  $0,06 \text{ eV}$ , respectivamente. Finalmente as estruturas (14,14) e (20,20), que são as de maiores diâmetros, são metálicas. Então, desconsiderando o nanotubo (4,4), por enquanto, podemos perceber uma diminuição do gap de energia com o aumento do diâmetro do nanotubo, até um valor limite a partir do qual observamos que alguns níveis começam a atravessar o nível de Fermi para as duas estruturas maiores, o que é esperado para todas as estruturas maiores que estas duas.

Estes valores de gaps podem ser explicados em termos de que estruturas com quiralidade *armchair* compostas apenas por C são sempre metálicas e as compostas apenas de BN apresentam sempre caráter semicondutor com valores de gap em torno de  $4 \text{ eV}$ . Assim, as estruturas menores sofrem maior influência das faixas de BN, causando um aumento do gap em relação as faixas de C, e conforme temos o aumento dos diâmetros dos nanotubos, eles começam gradativamente a serem mais influenciados pela “memória” que as estruturas carregam das partes de C, que é o elemento que constitui  $75 \%$  da estrutura.

Pela análise da figura 3.4, que mostra as bandas dos nanotubos com quiralidade *zigzag*,

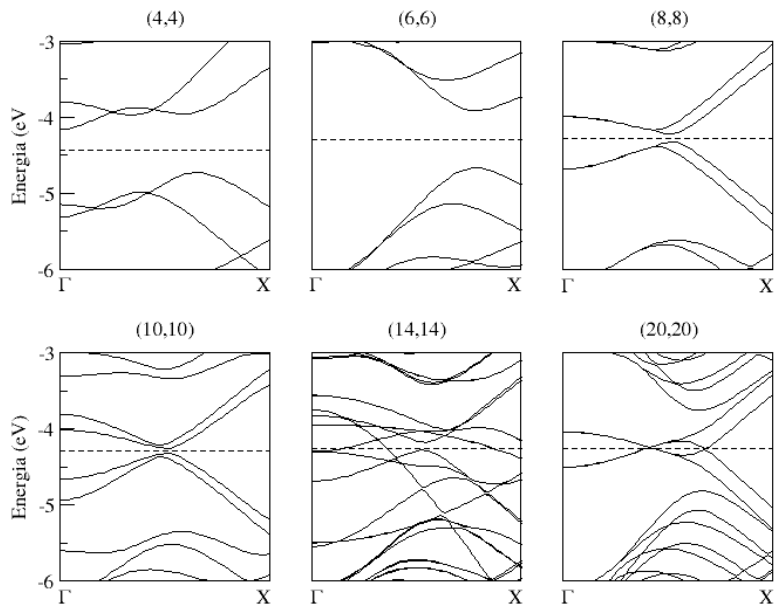


Figura 3.3 - Estrutura de bandas para os nanotubos de quiralidade *armchair*. O nível de Fermi está representado pelas linhas tracejadas.

notamos que todas as estruturas com esta estequiometria são semicondutores de gap direto com valores de 0,6 eV, 0,3 eV e 0,37 eV para os nanotubos (8,0), (28,0) e (40,0) respectivamente.

Estes valores também podem ser explicados em termos das respectivas estruturas puras de C e BN para a quiralidade *zigzag*, as quais são ambas semicondutoras, sendo as de BN com gaps em torno de 4 eV e as de C com valores pequenos de gap, onde as que obedecem a regra da multiplicidade por três, possuem gap zero.

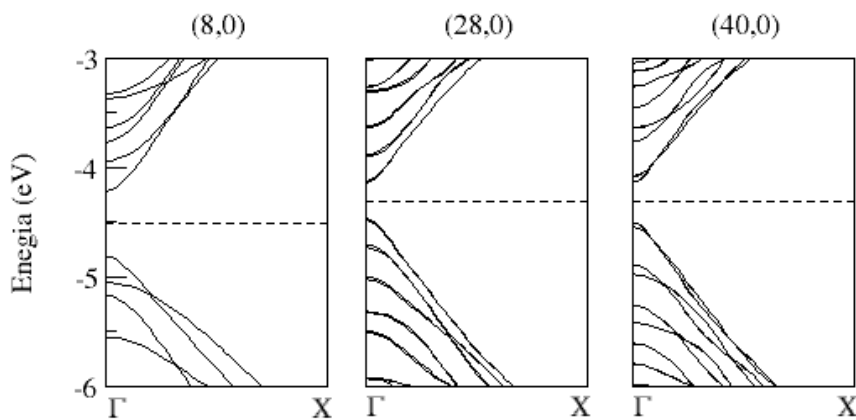


Figura 3.4 - Estrutura de bandas para os nanotubos de quiralidade *zigzag*. O nível de Fermi está representado pelas linhas tracejadas.

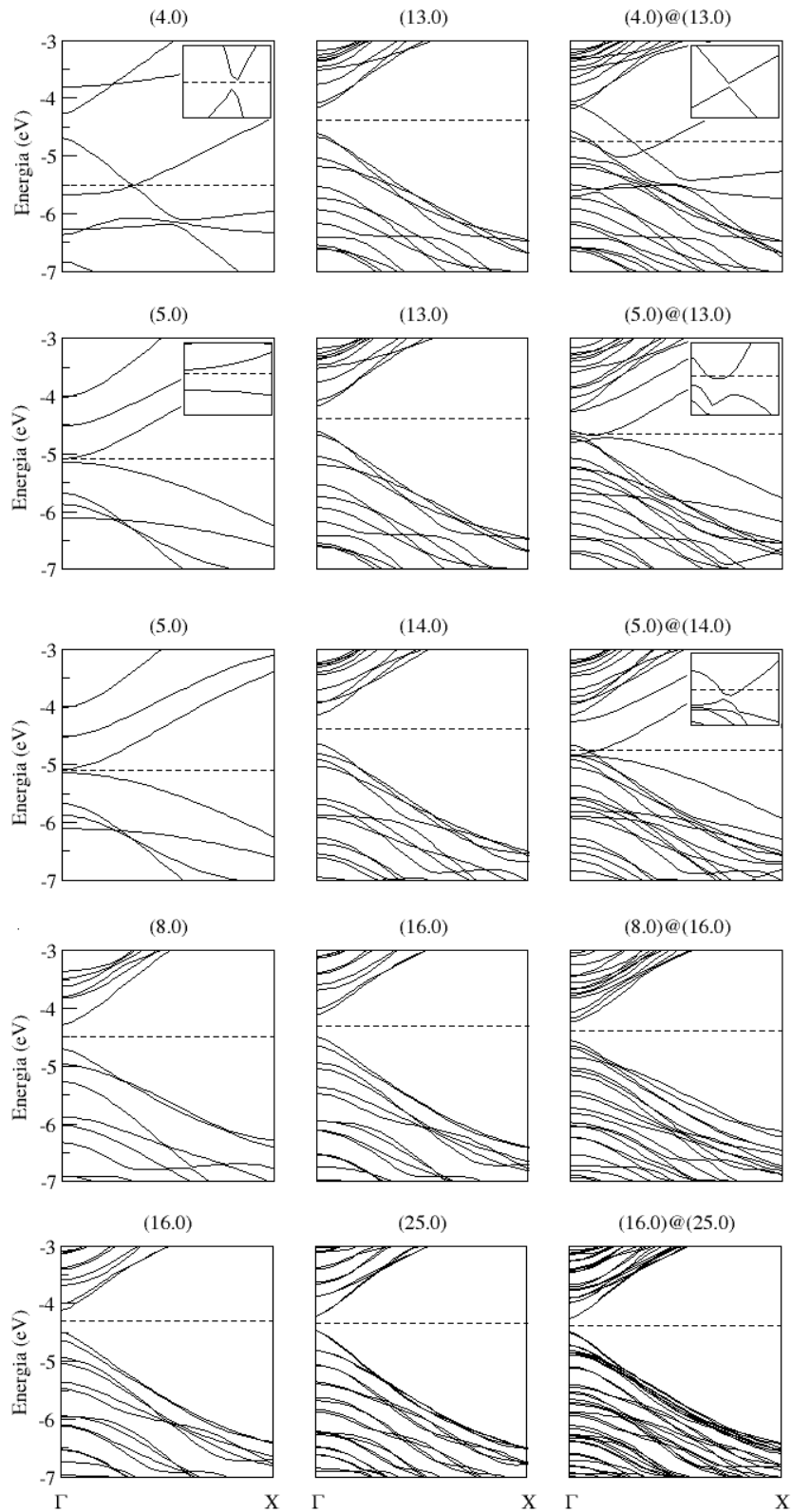


Figura 3.5 - Estrutura de bandas para os nanotubos de camada única e os respectivos nanotubos de DC. O nível de Fermi está representado pelas linhas tracejadas.

Realizando agora uma análise individual para todos os nanotubos de camada única e os

respectivos DC que eles formam, notamos que todos os sistemas de única camada são semicondutores de gap direto com valores de gap iguais a 0,06, 0,42, 0,45, 0,51, 0,40 e 0,23 eV para os tubos (5,0), (8,0), (13,0), (14,0), (16,0) e (25,0), respectivamente, sendo exceção o (4,0) com um gap indireto, igual a 0,03 eV. Os pequenos gaps de energia das estruturas (4,0) e (5,0) pode estar relacionado com a grande curvatura apresentada por essas estruturas. Para os tubos intermediários ((8,0), (13,0), e (14,0)), há um aumento no gap de energia com o aumento do diâmetro. Além disso, para estes sistemas, o aumento do diâmetro vem em conjunto com um aumento da concentração de C e o comportamento dos tubos se aproxima ao apresentado por um nanotubo *zigzag* de C puro. Para os nanotubos (16,0) e (25,0), com as mudanças na estequiometria e no diâmetro, temos reduções consecutivas nos gaps de energia. É interessante notar que os tubos (8,0) e (16,0) apresentam a mesma estequiometria, gaps de energia da mesma ordem de grandeza, e estruturas de banda muito semelhantes, apesar da diferença de tamanho. Para o nanotubo (25,0)  $BC_8N$  temos um gap ainda menor, mais próximo ao apresentado por uma folha de grafeno.

Para as estruturas de dupla camada, notamos que para a maioria dos sistemas os gaps de energia são um pouco menores do que o gap do tubo interno, com alguns níveis que atravessam o nível de Fermi para os nanotubos (4,0)@(13,0), (5,0)@(13,0), e (5,0)@(14,0). Para estes sistemas, observamos que a maior contribuição para as bandas de condução e de valência vem do tubo interno. Um comportamento semelhante, com o gap de energia do nanotubo de dupla camada mais estreito do que o apresentado pelo tubo interno, também foi observado para nanotubos de dupla camada compostos de nitreto de boro [74]. Os resultados para os sistemas de dupla camada menores indicam que, apesar de não ser múltiplo de três e contendo átomos de BN, estas estruturas podem funcionar como contatos metálicos em dispositivos eletrônicos. Além disso, os sistemas maiores, de forma semelhante ao que foi dito sobre BNNTs de camada dupla, são aplicáveis aos dispositivos semicondutores a laser que podem emitir frequências variáveis de laser.

## 4 CONCLUSÕES

Em resumo, analisamos as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas de nanotubos *zigzag* e *armchair* de estequiometria  $B_xC_yN_z$  de camada simples e dupla, formados por duas faixas de carbono intercaladas por duas faixas de nitreto de boro em eixos diametralmente opostos dos tubos. Em relação a análise estrutural, foi observado uma deformação natural, ou seja, um rearranjo atômico nas estruturas, as transformando radialmente de círculos perfeitos para elipses, onde a distância entre as faixas de carbono é menor do que a distância entre as faixas de nitreto de boro para os tubos de menores diâmetros e o oposto para os maiores. Esta deformação depende principalmente do diâmetro, sendo maior para valores menores do diâmetro, e da largura das faixas de nitreto de boro. Para os sistemas de dupla camada este comportamento também foi observado e verificou-se que a excentricidade do tubo externo é dependente do tubo interno.

Em relação à estabilidade das estruturas, encontramos que a quiralidade domina sobre o diâmetro para as estruturas estudadas, considerando que todas as estruturas possuem a mesma estequiometria. Como regra geral temos que, quanto maior o diâmetro, mais estável é a estrutura, mas estruturas com quiralidade *zigzag* mesmo tendo diâmetros menores são mais estáveis quando comparadas com estruturas *armchair* com diâmetros um pouco maiores. Também foi observado que a razão entre o número total de ligações e o número de ligações desfavoráveis na unidade de repetição que gera o nanotubo está relacionada com sua estabilidade, sendo que quanto maior for o valor obtido desta razão, mais estável será a estrutura. Quando comparamos estequiometrias diferentes encontramos uma estequiometria dominante ( $BC_6N$ ) sobre o diâmetro para as estruturas de camada única estudadas. Para os nanotubos de dupla camada, por outro lado, verificou-se indícios de que uma regra  $(n,0)@(n+9,0)$  deva existir e que a mesma seja independente da estequiometria.

Na análise eletrônica, observamos que os nanotubos com quiralidade *armchair* possuem gaps de energia que vão diminuindo conforme vamos aumentando o diâmetro do nanotubo, até que eles se tornem metálicos. Este fato é atribuído a termos comportamentos distintos para as estruturas puras de BN e C de mesma quiralidade, assim, tubos menores tendem a ter maior influência das faixas de BN e serem semicondutores. A medida que aumentamos o diâmetro e, como consequência, as faixas de C, este se torna dominante sobre as propriedades eletrônicas e todas as estruturas a partir de um certo valor de diâmetro serão, assim como o C, metálicas.

Para os nanotubos com quiralidade *zigzag* observamos que eles apresentam comportamentos de semicondutores de gap direto, assim como as estruturas puras de BN e C. É



importante mencionar que nenhuma das estruturas *zigzag* aqui estudadas eram múltiplas de três, o que para nanotubos de C os tornaria metálicos, então este comportamento ainda não pôde ser analisado. A estrutura eletrônica dos DC apresentam variações interessantes em torno do gap de energia. Para os nossos sistemas DC menores observou-se que a maior contribuição para as bandas de valência e de condução vem do tubo interno.

## A - UNIDADES ATÔMICAS

Neste apêndice vamos descrever de forma bem resumida como obtêm-se as principais unidades utilizadas em estrutura eletrônica.

O modo de escrever as equações da mecânica quântica pode ser consideravelmente simplificado se usarmos um sistema de unidades adimensional conhecido como sistema de unidades atômicas. Este sistema também tem a vantagem de que a comparação dos resultados obtidos por diferentes grupos de pesquisa pode ser feito diretamente.

Considerando a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio com unidades no SI (Sistema Internacional de Unidades):

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi = E\psi, \quad (\text{A.1})$$

onde  $\hbar = h/2\pi$ ,  $m_e$  é a massa do elétron e  $-e$  é a carga do elétron.

Para converter a equação acima em uma forma adimensional fazemos;  $x, y, z \rightarrow \lambda x', \lambda y', \lambda z'$  e obtemos

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e\lambda^2} \nabla'^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\lambda r'} \right] \psi' = E\psi'. \quad (\text{A.2})$$

As constantes na frente dos operadores de energia cinética e potencial podem então ser fatorados, desde que escolhemos  $\lambda$  tal que:

$$\frac{\hbar^2}{m_e\lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\lambda} = E_a, \quad (\text{A.3})$$

onde  $E_a$  é a unidade atômica de energia chamada de Hartree.

Isolando  $\lambda$  na equação A.3, obtemos

$$\lambda = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = a_0, \quad (\text{A.4})$$

onde  $a_0$  é o raio de Bohr, unidade atômica de comprimento. Substituindo a relação A.3 na equação A.2, temos:

$$E_a \left[ -\frac{1}{2}\nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right] \psi' = E\psi'. \quad (\text{A.5})$$

Fazendo  $E' = E/E_a$  obtemos a equação adimensional: equação de Schrödinger em unidades atômicas.

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right] \psi' = E'\psi'. \quad (\text{A.6})$$

Alguns fatores de conversão para o SI podem ser vistos na tabela abaixo.

Tabela A.1 - Conversão de unidades atômicas para o SI.

Grandeza Física	Fator de Conversão X	Valor de X no SI
Comprimento	$a_0$	$5,2918 \cdot 10^{-11} \text{m}$
Massa	$m_e$	$9,1095 \cdot 10^{-31} \text{Kg}$
Carga	$e$	$1,6022 \cdot 10^{-19} \text{C}$
Energia	$E_a$	$4,3598 \cdot 10^{-18} \text{J}$
Momento Angular	$\hbar$	$1,0546 \cdot 10^{-34} \text{Js}$

## B - PSEUDOPOTENCIAIS

Neste apêndice vamos descrever o método de pseudopotenciais, o qual está relacionado com a escolha da descrição da função de onda eletrônica  $\psi(\vec{r})$  em uma base de ondas planas. Usar expansão em ondas planas para descrever a região próxima ao núcleo não é uma boa escolha. Para contornar este problema Herring (1940) [85] propôs a aproximação das ondas planas ortogonalizadas (OPW-*Orthogonalized Plane Waves*). O Pseudopotencial é um potencial efetivo construído para substituir o potencial real gerado pelo conjunto dos prótons e elétrons próximos ao núcleo. Os estados eletrônicos de caroço são eliminados e os elétrons de valência são descritos por uma pseudofunção de onda sem nodos. Isto reduz o custo computacional simplificando os cálculos de estrutura eletrônica.

Este método foi descrito anos depois por Phillips e Kleimann [86]. O trabalho destes autores se baseia na combinação de pseudo-funções de onda de valência (parte suave, que pode ser expandida em ondas planas) com funções de onda de caroço sujeita à condição que cada função de base seja ortogonal ao estado de caroço. Tendo como base as proposições do trabalho de Phillips e Kleimann [86], vários autores fizeram modificações que resultaram com as propostas *norm-conserving* (norma-conservada) que tem como propriedades básicas:

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

Nesta aproximação somente os elétrons de valência são tratados explicitamente, substituindo-se os elétrons do caroço e o potencial nuclear por um pseudopotencial. Uma justificativa para a introdução deste método vem do fato que a maioria das propriedades químicas e físicas importantes em moléculas e materiais são determinadas pelos elétrons da camada de valência. Os elétrons da camada interna atuam simplesmente como um campo médio para os elétrons da valência, independentemente do ambiente químico no qual o átomo se encontra [87].

Vantagens do pseudopotencial: eles substituem os elétrons do caroço e as funções de onda são suaves. Então, não só eles simplificam os cálculos, reduzindo o número de elétrons, mas também permitem expansões menores às funções de onda. Outra vantagem no uso de pseudopotenciais é que eles incluem efeitos de correlação eletrônica caroço-valência e também podem incluir correções relativísticas.

Para construir um pseudopotencial capaz de representar a ação do caroço iônico é necessário resolver autoconsistentemente a equação radial de Kohn-Sham para todos os elétrons do átomo isolado.

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + V_H + V_{TC} \right] r R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} R_{nl}(r). \quad (\text{B.1})$$

Um pseudopotencial blindado é definido para o átomo isolado e no estado neutro. Este pseudopotencial pode ser construído usando-se as soluções encontradas para  $R_{nl}(r)$ :

$$V_{bl,l}^{ps}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} (r R_l^{ps}(r)). \quad (\text{B.2})$$

Um potencial iônico pode ser gerado removendo-se os potenciais  $V_H$  e  $V_{TC}$  do potencial blindado  $V_{bl,l}^{ps}$ . Este potencial iônico poderá ser usado num procedimento autoconsistente para determinar a blindagem eletrônica dos elétrons de valência em ambientes diferentes do considerado para calcular a pseudofunção de onda.

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{bl,l}^{ps}(r) - V_H^{ps}(r) - V_{TC}^{ps}(r). \quad (\text{B.3})$$

O potencial da equação acima pode ser reescrito como sendo composto por um termo local e um termo semilocal:

$$V_{ion}^{ps}(r) = V_{ion,local}^{ps}(r) + \sum_l V_{semilocal,l}(r) P_l. \quad (\text{B.4})$$

Onde  $Pl$  é um operador de projeção da componente de momento angular  $|l\rangle \langle l|$  da função de onda. O procedimento descrito por Kleinman e Bylander (1982) [88] pode ser usado para reescrever o termo de potencial semilocal para uma forma não-local:

$$V_{\text{não-local},l}^{KB}(r) = \frac{|V_{\text{semilocal},l}\chi_l^0\rangle \langle \chi_l^0 V_{\text{semilocal},l}|}{\langle \chi_l^0 | V_{\text{semilocal},l} | \chi_l^0 \rangle}. \quad (\text{B.5})$$

A forma final do pseudopotencial é dada pela equação:

$$V^{ps}(r) = V_{\text{ion},\text{local}}^{ps}(r) + V_{\text{não-local},l}^{KB}(r). \quad (\text{B.6})$$

O pseudopotencial de Troullier e Martins (1991) [89] é um dos modelos mais usualmente empregados. É considerado como sendo um pseudopotencial suave, pois a energia total do sistema e suas propriedades físicas apresentam uma convergência rápida com o aumento das funções de base.

### B.1 Pseudopotencial de Troullier e Martins

Este pseudopotencial é uma generalização do método de Kerker [90] no sentido de obter pseudopotenciais nos quais a transformada de Fourier decaia rapidamente com o número de onda (pseudopotencial *ultrasoft*). 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.

Para gerar um pseudopotencial suave, temos que fazer com que a pseudofunção de onda seja analítica dentro do  $r_c$  e não tenha nodos. Então, escrevemos a pseudofunção de onda definida por Kerker como

$$R_l^{Ps}(r) = \begin{cases} R_l^{AE}, & \text{se } r \geq r_c \\ r_l e^{p(r)}, & \text{se } r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{B.7})$$

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

$$p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^n c_i r^i, \quad (\text{B.8})$$

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 através da inversão da equação de Schrödinger, onde:

$$V_{bl,l}^{Ps} = \begin{cases} V^{AE}(r), & \text{se } r \geq r_c \\ \epsilon_l + \frac{l(l+1)p'(r)}{2r} + \frac{p'(r) + [p'(r)]^2}{2}, & \text{se } r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{B.9})$$

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. 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.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FEYNMAN, R. P. There's plenty of room at the bottom. **Engineering and Science**, California Institute of Technology, v. 23, n. 5, p. 22–36, 1960. 17
- [2] TANIGUCHI, N. et al. On the basic concept of nanotechnology. In: **Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering**. [S.l.: s.n.], 1974. p. 18–23. 17
- [3] DREXLER, K. E. **Engines of creation**. [S.l.]: Anchor Press/Doubleday (Garden City, NY), 1986. 17
- [4] BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. Atomic force microscope. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 56, p. 930–933, Mar 1986. 17
- [5] KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C<sub>60</sub>: buckminsterfullerene. **Nature**, London, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 1985. 17
- [6] OBERLIN, A.; ENDO, M.; KOYAMA, T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 32, n. 3, p. 335 – 349, 1976. 17
- [7] BAKER, R. Catalytic growth of carbon filaments. **Carbon**, Elsevier, v. 27, n. 3, p. 315–323, 1989. 17
- [8] IIJIMA, S. et al. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, London, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991. 17
- [9] IIJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 363, n. 6430, p. 603–605, 1993. 17
- [10] BETHUNE, D.; KIANG, C.; VRIES, M. D.; GORMAN, G.; SAVOY, R.; VAZQUEZ, J.; BEYERS, R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 363, n. 6430, p. 605–607, 1993. 17
- [11] MINTMIRE, J.; DUNLAP, B.; WHITE, C. Are fullerene tubules metallic? **Phys. Rev. Lett.**, APS, v. 68, n. 5, p. 631, 1992. 17
- [12] SAITO, R.; FUJITA, M.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Electronic structure of chiral graphene tubules. **Applied Physics Letters**, v. 60, n. 18, p. 2204–2206, 1992. 17
- [13] HAMADA, N.; SAWADA, S.-i.; OSHIYAMA, A. New one-dimensional conductors: graphitic microtubules. **Physical Review Letters**, APS, v. 68, n. 10, p. 1579, 1992. 17



- [14] THOSTENSON, E. T.; LI, C.; CHOU, T.-W. Nanocomposites in context. **Composites Science and Technology**, Elsevier, v. 65, n. 3, p. 491–516, 2005. 17, 25
- [15] POP, E.; MANN, D.; WANG, Q.; GOODSON, K.; DAI, H. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 6, n. 1, p. 96–100, 2006. 17, 25
- [16] TREACY, M. M. J.; EBBESEN, T. W.; GIBSON, J. M. Exceptionally high young's modulus observed for individual carbon nanotubes. **Nature**, v. 381, p. 678–680, 1996. 17
- [17] YU, M.-F.; FILES, B. S.; AREPALLI, S.; RUOFF, R. S. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. **Physical Review Letters**, APS, v. 84, n. 24, p. 5552, 2000. 17
- [18] RUBIO, A.; CORKILL, J. L.; COHEN, M. L. Theory of graphitic boron nitride nanotubes. **Physical Review B**, APS, v. 49, n. 7, p. 5081, 1994. 17
- [19] CHOPRA, N. G.; LUYKEN, R.; CHERREY, K.; CRESPI, V. H.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G.; ZETTL, A. Boron nitride nanotubes. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 269, n. 5226, p. 966–967, 1995. 17, 26
- [20] BLASE, X.; RUBIO, A.; LOUIE, S.; COHEN, M. Stability and band gap constancy of boron nitride nanotubes. **EPL (Europhysics Letters)**, IOP Publishing, v. 28, n. 5, p. 335, 1994. 18, 26
- [21] CHEN, Y.; ZOU, J.; CAMPBELL, S. J.; CAER, G. L. Boron nitride nanotubes: Pronounced resistance to oxidation. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 13, p. 2430–2432, 2004. 18
- [22] GOLBERG, D.; BAI, X.; MITOME, M.; TANG, C.; ZHI, C.; BANDO, Y. Structural peculiarities of in situ deformation of a multi-walled BN nanotube inside a high-resolution analytical transmission electron microscope. **Acta Materialia**, Elsevier, v. 55, n. 4, p. 1293–1298, 2007. 18
- [23] FATHALIZADEH, A.; PHAM, T.; MICKELSON, W.; ZETTL, A. Scaled synthesis of boron nitride nanotubes, nanoribbons, and nanococoons using direct feedstock injection into an extended-pressure, inductively-coupled thermal plasma. **Nano Letters**, v. 14, n. 8, p. 4881–4886, 2014. 18
- [24] KIM, K. S.; KINGSTON, C. T.; HRDINA, A.; JAKUBINEK, M. B.; GUAN, J.; PLUNKETT, M.; SIMARD, B. Hydrogen-catalyzed, pilot-scale production of small-diameter boron nitride nanotubes and their macroscopic assemblies. **ACS Nano**, v. 8, n. 6, p. 6211–6220, 2014. 18

- [25] WENG-SIEH, Z.; CHERREY, K.; CHOPRA, N. G.; BLASE, X.; MIYAMOTO, Y.; RUBIO, A.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G.; ZETTL, A.; GRONSKY, R. Synthesis of  $B_xC_yN_z$  nanotubes. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 51, p. 11229–11232, Apr 1995. 18
- [26] ZHI, C. Y.; GUO, J. D.; BAI, X. D.; WANG, E. G. Adjustable boron carbonitride nanotubes. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 8, p. 5325–5333, 2002. 18
- [27] LIAO, L.; LIU, K.; WANG, W.; BAI, X.; WANG, E.; LIU, Y.; LI, J.; LIU, C. Multiwall boron carbonitride/carbon nanotube junction and its rectification behavior. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 31, p. 9562–9563, 2007. 18
- [28] GOLBERG, D.; BANDO, Y.; HAN, W.; KURASHIMA, K.; SATO, T. Single-walled B-doped carbon, B/N-doped carbon and BN nanotubes synthesized from single-walled carbon nanotubes through a substitution reaction. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 308, n. 3, p. 337–342, 1999. 18
- [29] MARTEL, R.; SCHMIDT, T.; SHEA, H. R.; HERTEL, T.; AVOURIS, P. Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 17, p. 2447–2449, 1998. 18
- [30] PEREBEINOS, V.; TERSOFF, J. Carbon nanotube deformation and collapse under metal contacts. **Nano Letters**, v. 14, n. 8, p. 4376–4380, 2014. 18
- [31] LEE, J.; PARK, T.; YI, W. Sensitive and stable gas ionization sensor based on 3d single-walled carbon nanotube networks suspended on ZnO nanorods. **IEEE**. 18
- [32] ARASH, B.; WANG, Q. Detection of gas atoms with carbon nanotubes. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group, v. 3, 2013. 18
- [33] ZHOU, J.; LI, N.; GAO, F.; ZHAO, Y.; HOU, L.; XU, Z. Vertically-aligned BCN nanotube arrays with superior performance in electrochemical capacitors. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group, v. 4, 2014. 18
- [34] HABISREUTINGER, S. N.; LEIJTENS, T.; EPERON, G. E.; STRANKS, S. D.; NICHOLAS, R. J.; SNAITH, H. J. Carbon nanotube/polymer composites as a highly stable hole collection layer in perovskite solar cells. **Nano Letters**, v. 14, n. 10, p. 5561–5568, 2014. 18
- [35] ATTACCALITE, C.; WIRTZ, L.; MARINI, A.; RUBIO, A. Efficient gate-tunable light-emitting device made of defective boron nitride nanotubes: from ultraviolet to the visible. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group, v. 3, 2013. 18

- [36] SHULAKER, M. M.; HILLS, G.; PATIL, N.; WEI, H.; CHEN, H.-Y.; WONG, H.-S. P.; MITRA, S. Carbon nanotube computer. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 501, n. 7468, p. 526–530, 2013. 18
- [37] BUZATU, D. A.; WILKES, J. G.; MILLER, D.; DARSEY, J. A.; HEINZE, T.; BIRLS, A.; BEGER, R. **Nanotubes for cancer therapy and diagnostics**. [S.l.]: Google Patents, 2010. US Patent App. 12/905,858. 18
- [38] FERREIRA, T. H.; SILVA, P. R. O. d.; SANTOS, R. G. d.; SOUSA, E. et al. A novel synthesis route to produce boron nitride nanotubes for bioapplications. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, Scientific Research Publishing, v. 2, n. 04, p. 426, 2011. 18
- [39] CIOFANI, G.; RAFFA, V.; MENCIASSI, A.; CUSCHIERI, A. Boron nitride nanotubes: An innovative tool for nanomedicine. **Nano Today**, v. 4, n. 1, p. 8 – 10, 2009. 19
- [40] ARENAL, R.; LOPEZ-BEZANILLA, A. In situ formation of carbon nanotubes encapsulated within boron nitride nanotubes via electron irradiation. **ACS Nano**, v. 8, n. 8, p. 8419–8425, 2014. 19
- [41] SOLER, J. M.; ARTACHO, E.; GALE, J. D.; GARCÍA, A.; JUNQUERA, J.; ORDEJÓN, P.; SÁNCHEZ-PORTAL, D. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 14, n. 11, p. 2745, 2002. 19, 29, 42
- [42] REICH, S.; THOMSEN, C.; MAULTZSCH, J. **Carbon nanotubes: basic concepts and physical properties**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008. 22
- [43] VIANA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional. **São Paulo, Editora Livraria da Física**, 2004. 23
- [44] YAKOBSON, B. I.; BRABEC, C.; BERNHOLC, J. Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response. **Physical Review Letters**, APS, v. 76, n. 14, p. 2511, 1996. 25
- [45] GOLBERG, D.; BANDO, Y.; TANG, C.; ZHI, C. Boron nitride nanotubes. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 19, n. 18, p. 2413–2432, 2007. 26
- [46] GOLBERG, D.; BANDO, Y.; HUANG, Y.; TERAOKA, T.; MITOME, M.; TANG, C.; ZHI, C. Boron nitride nanotubes and nanosheets. **ACS Nano**, ACS Publications, v. 4, n. 6, p. 2979–2993, 2010. 26

- [47] TERRONES, M. et al. Pure and doped boron nitride nanotubes. **Materials Today**, v. 10, n. 5, p. 30 – 38, 2007. 26
- [48] DEEPAK, F. L.; VINOD, C.; MUKHOPADHYAY, K.; GOVINDARAJ, A.; RAO, C. Boron nitride nanotubes and nanowires. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 353, n. 5, p. 345–352, 2002. 26
- [49] OKU, T.; KUNO, M.; KITAHARA, H.; NARITA, I. Formation, atomic structures and properties of boron nitride and carbon nanocage fullerene materials. **International Journal of Inorganic Materials**, Elsevier, v. 3, n. 7, p. 597–612, 2001. 26
- [50] PAN, Y.; HUO, K.; HU, Y.; FU, J.; LU, Y.; DAI, Z.; HU, Z.; CHEN, Y. Boron nitride nanocages synthesized by a moderate thermochemical approach. **Small**, WILEY-VCH Verlag, v. 1, n. 12, p. 1199–1203, 2005. 26
- [51] RUSHTON, B.; MOKAYA, R. Mesoporous boron nitride and boron-nitride-carbon materials from mesoporous silica templates. **Journal of Materials Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 2, p. 235–241, 2008. 26
- [52] OKU, T.; HIRAGA, K.; MATSUDA, T. Growth of boron nitride nanohorn structures. **Materials Transactions**, Japan Institute of Metals, Nihon Kinzoku Gakkai Aoba, Aramaki Sendai 980 Japan, v. 49, n. 11, p. 2461–2464, 2008. 26
- [53] YU, J.; BAI, X.; AHN, J.; YOON, S.; WANG, E. Highly oriented rich boron B-C-N nanotubes by bias-assisted hot filament chemical vapor deposition. **Chemical Physics Letters**, v. 323, n. 5-6, p. 529–533, 2000. 27
- [54] RAIDONGIA, K.; JAGADEESAN, D.; UPADHYAY-KAHALY, M.; WAGHMARE, U. V.; PATI, S. K.; ESWARAMOORTHY, M.; RAO, C. N. R. Synthesis, structure and properties of homogeneous  $BC_4N$  nanotubes. **J. Mater. Chem.**, The Royal Society of Chemistry, v. 18, p. 83–90, 2008. 27
- [55] AHMAD, I.; USMAN, M.; NAQVI, S. R.; IQBAL, J.; BO, L.; LONG, Y.; DEE, C.; BAIG, A. Substitutional carbon doping of hexagonal multi-walled boron nitride nanotubes (h-MWBNNTs) via ion implantation. **Journal of Nanoparticle Research**, Springer Netherlands, v. 16, n. 1, 2013. 27
- [56] 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. 27
- [57] BARBOSA, R.; BAIERLE, R. Fluorination of {BCN} nanostructures: A first principles study. **Thin Solid Films**, v. 551, n. 0, p. 136 – 141, 2014. 27

- [58] CARVALHO, A.; BEZERRA, C.; LAWLOR, J.; FERREIRA, M. Density of states of helically symmetric boron carbon nitride nanotubes. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 26, n. 1, p. 015303, 2014. 27
- [59] MATOS, M.; AZEVEDO, S.; KASCHNY, J. On the structural properties of b–c–n nanotubes. **Solid State Communications**, Elsevier, v. 149, n. 5, p. 222–226, 2009. 27
- [60] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964. 29
- [61] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. 29, 36
- [62] SCHRÖDINGER, E. Quantisierung als eigenwertproblem. **Annalen der physik**, Wiley Online Library, v. 385, n. 13, p. 437–490, 1926. 30
- [63] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, WILEY-VCH Verlag, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. 31
- [64] 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. 33
- [65] 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**, Springer, v. 48, n. 1-2, p. 73–79, 1928. 33
- [66] MACHADO, M. P. **Estudos de primeiros princípios de nanocones de BN com 240° de disclinação: uma nova proposta. 2005**. Tese (Doutorado) — Tese (Doutor em ciências)–Universidade Federal de Santa Maria, 2005. 34, 35
- [67] PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 23, p. 5048–5079, May 1981. 39
- [68] CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 45, p. 566–569, Aug 1980. 39
- [69] PERDEW, J. Electronic structure of solids. **Phys. Rev. B**, v. 45, n. 13, p. 244, 1991. 40, 41
- [70] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996. 40

- [71] ARTACHO, E.; ANGLADA, E.; DIÉGUEZ, O.; GALE, J. D.; GARCÍA, A.; JUNQUERA, J.; MARTIN, R.; ORDEJÓN, P.; PRUNEDA, J.; SÁNCHEZ-PORTAL, D. et al. The siesta method; developments and applicability. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 20, n. 6, p. 064208, 2008. 42, 43
- [72] JUNQUERA, J.; PAZ, O.; SÁNCHEZ-PORTAL, D.; ARTACHO, E. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 64, p. 235111, Nov 2001. 42
- [73] ARTACHO, E.; SÁNCHEZ-PORTAL, D.; ORDEJÓN, P.; GARCIA, A.; SOLER, J. M. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. **ArXiv Preprint Cond-Mat/9904159**, 1999. 42
- [74] OKADA, S.; SAITO, S.; OSHIYAMA, A. Interwall interaction and electronic structure of double-walled BN nanotubes. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 65, p. 165410, Apr 2002. 44, 59, 62
- [75] MACHADO, M.; KAR, T.; PIQUINI, P. The influence of the stacking orientation of C and BN stripes in the structure, energetics, and electronic properties of  $BC_2N$  nanotubes. **Nanotechnology**, v. 22, n. 20, p. 205706, 2011. 44, 47, 49, 55
- [76] TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 43, p. 1993–2006, Jan 1991. 45
- [77] MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 13, p. 5188–5192, Jun 1976. 46
- [78] 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. ISSN 0927-0256. Proceedings of the Symposium on Software Development for Process and Materials Design. 46
- [79] HERNÁNDEZ, E.; GOZE, C.; BERNIER, P.; RUBIO, A. Elastic properties of C and  $B_xC_yN_z$  composite nanotubes. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 80, p. 4502–4505, May 1998. 48, 49, 55
- [80] RIBAS, E. G. **Estudos de propriedades eletrônicas e estruturais de nanoestruturas tubulares com estequiometria  $B_xC_yN_z$  selecionadas**. Dissertação (Mestrado) — (Mestre em Física)—Universidade Federal de Pelotas, 2014. 52
- [81] NOZAKI, H.; ITOH, S. Structural stability of  $BC_2N$ . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 57, n. 1, p. 41 – 49, 1996. 55

- [82] ENOUZ, S.; STÉPHAN, O.; COCHON, J.-L.; COLLIEX, C.; LOISEAU, A. C-BN patterned single-walled nanotubes synthesized by laser vaporization. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 7, n. 7, p. 1856–1862, 2007. 55
- [83] ROBERTSON, D. H.; BRENNER, D. W.; MINTMIRE, J. W. Energetics of nanoscale graphitic tubules. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 45, p. 12592–12595, Jun 1992. 55
- [84] AZEVEDO, S. Energetic and electronic structure of  $BC_2N$  compounds. **The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems**, Springer, v. 44, n. 2, p. 203–207, 2005. 56
- [85] HERRING, C. A new method for calculating wave functions in crystals. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 57, p. 1169–1177, Jun 1940. 67
- [86] PHILLIPS, J. C.; KLEINMAN, L. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 116, p. 287–294, Oct 1959. 67
- [87] ZUNGER, A.; COHEN, M. L. First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 18, p. 5449–5472, Nov 1978. 67
- [88] KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M. Efficacious form for model pseudopotentials. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 48, p. 1425–1428, May 1982. 69
- [89] TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 43, p. 1993–2006, Jan 1991. 69
- [90] KERKER, G. P. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, IOP Publishing, v. 13, n. 9, p. L189, 1980. 69