

Universidade Federal do Maranhão
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Caio Vinícius Caetano Ribeiro da Silva

**Estudo da interação de FeCl_3 e CrO_3 nas superfícies dos
Nanotubos de InN e GaP utilizando a
Teoria do Funcional da Densidade**

São Luís - MA

2019

Caio Vinícius Caetano Ribeiro da Silva

Estudo da interação de FeCl_3 e CrO_3 nas
superfícies dos Nanotubos de InN e GaP utilizando
a Teoria do Funcional da Densidade

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Química da Universidade
Federal do Maranhão, como requisito para a
obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Jaldyr de Jesus
Gomes Varela Júnior

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Silvete Coradi
Guerini

São Luís - MA

2019

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Caetano Ribeiro da Silva, Caio Vinícius.

Estudo da interação de FeCl₃ e CrO₃ nas superfícies dos Nanotubos de InN e GaP utilizando a Teoria do Funcional da Densidade / Caio Vinícius Caetano Ribeiro da Silva. - 2019.

77 f.

Coorientador(a): Silvete Coradi Guerini.

Orientador(a): Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

1. Ácidos e bases de Lewis. 2. Adsorção. 3. DFT. 4. Nanotubos de GaP. 5. Nanotubos de InN. I. Coradi Guerini, Silvete. II. de Jesus Gomes Varela Júnior, Jaldyr. III. Título.

Caio Vinícius Caetano Ribeiro da Silva

Estudo da interação de FeCl_3 e CrO_3 nas
superfícies dos Nanotubos de InN e GaP utilizando
a Teoria do Funcional da Densidade

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Química da Universidade
Federal do Maranhão, como requisito para a
obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Jaldyr de Jesus
Gomes Varela Júnior

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Silvete Coradi
Guerini

Aprovada em / /

Banca Examinadora

Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior (Orientador)
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra (Membro interno)
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Gilvan Pereira de Figueiredo (Membro externo)
Instituto Federal do Maranhão

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço a Deus pelo meu existir e por me conduzir na conclusão dessa dissertação, colocando sempre em meu caminho pessoas especiais.

Aos meus pais, por me apoiarem e sem medirem esforços estão sempre dispostos a me ajudar para que eu consiga realizar com êxito os meus projetos de vida.

Agradeço também à Universidade Federal do Maranhão pela oportunidade de realizar este trabalho. Ao meu Orientador Professor Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior pela disponibilidade e companheirismo. E de modo especial à Professora Dra. Silvete Coradi Guerini, que foi minha orientadora na minha Monografia e aceitou também o desafio de ser minha Coorientadora neste Trabalho; os seus conselhos, a sua disponibilidade para tirar minhas dúvidas, além de ter permitido que eu tivesse acesso ao cluster do LSIM (Laboratório de Simulação) foram de fundamental importância para finalização do meu trabalho.

Aos meus amigos, por me apoiarem e me ajudarem a ser a pessoa que sou hoje. Faço menção especial aos colegas que conheci no LSIM e no Laboratório de Química Quântica pelos quais nutro um grande respeito e consideração por toda ajuda que me deram ao longo desta caminhada.

A CAPES pela concessão da minha bolsa de mestrado, pois o apoio financeiro foi de fundamental importância para que eu pudesse dedicar-me e concluir com êxito este trabalho.

Ao LSIM e ao Laboratório de Química Quântica pelo espaço concedido para realização das minhas pesquisas.

Ao CENAPAD/Unicamp pelos recursos computacionais concedidos para realização deste trabalho no tempo determinado, apesar dos muitos problemas enfrentados.

E a todos que de alguma forma estiveram presentes ao longo desses dois anos, na minha caminhada dentro desta Universidade, influenciando e ajudando no meu desenvolvimento, evolução e aprendizado.

Insanidade é continuar fazendo sempre a mesma coisa e esperar resultados diferentes

Albert Einstein

Resumo

Este trabalho apresenta um estudo teórico a respeito dos nanotubos de InN e GaP interagindo com os compostos FeCl_3 e CrO_3 através de simulações de primeiros princípios, baseadas na teoria do funcional da densidade (DFT). Os cálculos de simulação foram feitos no programa computacional SIESTA. As propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas dos compostos FeCl_3 e CrO_3 adsorvidos nos nanotubos de InN e GaP foram analisadas. Os resultados mostram que as propriedades eletrônicas de ambos os nanotubos são afetadas pela interação dos compostos FeCl_3 e CrO_3 . Após a adsorção de FeCl_3 observou-se que o gap de energia diminuiu em ambos os nanotubos, devido à introdução de níveis de defeitos na região do gap de energia, entretanto quando este foi adsorvido internamente ao nanotubo de GaP, o sistema apresentou caráter metálico. Já com o CrO_3 , houve um aumento do gap de energia quando ele foi adsorvido externamente ao nanotubo de GaP, e nos demais sistemas, o gap de energia reduziu devido a deslocamentos dos níveis de energia da banda de valência. Os cálculos também indicam que ambos os compostos, adsorvidos tanto no exterior quanto no interior dos nanotubos de InN e de GaP, interagem com o nanotubo através de um processo de adsorção química. Além disso, o FeCl_3 quando adsorvido nos nanotubos de InN e GaP se comporta como um ácido de Lewis, enquanto que o CrO_3 se comporta como uma base de Lewis. Também foi realizado um estudo sobre os efeitos relativísticos no átomo de In do nanotubo de InN, e verificou-se através de comparações com resultados encontrados na literatura, que a correção relativística descreve melhor as propriedades eletrônicas deste material, mas não altera as tendências encontradas nos sistemas estudados.

Palavras-Chave: Nanotubos de InN, Nanotubos de GaP, DFT, ácidos e bases de Lewis, adsorção.

Abstract

This work presents a theoretical study about the nanotubes of InN and GaP interacting with the compounds FeCl₃ and CrO₃ through first principles simulations, based on density functional theory (DFT). The calculations were performed with the SIESTA code. Structural, energetic and electronic properties of the FeCl₃ and CrO₃ compounds adsorbed on the InN and GaP nanotubes were analyzed. The results show that the electronic properties of both nanotubes are affected by the interaction of the FeCl₃ and CrO₃ compounds. After adsorption of FeCl₃, it was observed that the energy gap decreased in both nanotubes, due to appearance of defect levels in the region of the energy gap, however when it was adsorbed internally to the GaP nanotube, the system presented a metallic character. With CrO₃, there was an increase in the energy gap when it was adsorbed externally to the GaP nanotube, and in the other systems, the energy gap reduced due to displacements of the energy levels of the valence band. The calculations also indicate that both compounds, adsorbed inside and outside the InN and GaP nanotubes, interact through a chemical adsorption process. In addition, it was observed that when FeCl₃ is adsorbed on the InN and GaP nanotubes, it acts as a Lewis acid, whereas CrO₃ acts as a Lewis base. A study was also performed about the relativistic effects on the In atom of the InN nanotube, and it was verified through comparisons with results found in the literature that the relativistic correction better describes the electronic properties of this material, but does not alter the trends found in the studied systems.

Keywords: InN Nanotubes, GaP Nanotubes, DFT, Lewis acids and bases, adsorption.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Tipos de nanotubos: (a) Nanotubo com configuração armchair; (b) Nanotubo com configuração zigzag; (c) Nanotubo com configuração mista ou quiral. 17
- Figura 2:** Rede hexagonal desenrolada de um nanotubo. Quando conectamos os pontos O com A e B com B', um nanotubo pode ser construído. OA e OB definem o vetor quiral Ch e o vetor translacional T do nanotubo, respectivamente. O retângulo OAB'B define a célula unitária para o nanotubo. a_1 e a_2 representam os vetores unitários da rede hexagonal, e θ o ângulo quiral. A figura ilustra um nanotubo quiral (4, 2). 18
- Figura 3:** Esquema representativo do ciclo de autoconsistência. 26
- Figura 4:** Geometrias otimizadas para (a) o nanotubo de GaP puro e (b) o nanotubo de InN puro. Na parte superior temos os nanotubos vistos lateralmente, e na inferior temos os nanotubos vistos de frente. 32
- Figura 5:** Esquema estrutural dos (a) nanotubo de InN e (b) nanotubo de GaP, enfatizando os ângulos das ligações e as distâncias das ligações diagonais e das paralelas à direção do comprimento do nanotubo. Valores entre parênteses representam os valores encontrados na literatura. 34
- Figura 6:** Esquema estrutural dos nanotubos (a) de InN e (b) de GaP, com ênfase nos ângulos de piramidalização (θ_p) medidos através de um átomo fantasma. ... 36
- Figura 7:** Estrutura de bandas para os nanotubos puros de (a) InN e (b) GaP. A linha vermelha tracejada representa o nível de Fermi. 37
- Figura 8:** Estruturas otimizadas para as configurações mais estáveis do nanotubo de InN zigzag (10,0) interagindo com o composto $FeCl_3$ (a) externamente, (b) internamente, e com o composto CrO_3 (c) externamente e (d) internamente também. 38
- Figura 9:** Esquema estrutural em torno da posição de cada composto, adsorvido no nanotubo, para as configurações mais estáveis do nanotubo de InN interagindo com o $FeCl_3$ (a) externamente, (b) internamente, e com o CrO_3 (c) externamente e (d) internamente. 40

Figura 10: Distribuição eletrônica do Fe (Cr) no composto $FeCl_3$ (CrO_3) puro e quando adsorvido no nanotubo.	42
Figura 11: Esquema da separação do campo ligante dos orbitais d para complexos quadrado-planares d^6	43
Figura 12: Distribuição eletrônica do In antes e depois de interagir com o $FeCl_3$ ou CrO_3	44
Figura 13: Representação da estrutura do $InCl_6$. Os átomos $Cl(p)$ representam os átomos de Cloro que formam a ponte, e os $Cl(t)$ representam os átomos de Cloro terminais.	44
Figura 14: Densidade de estados projetada para as configurações mais estáveis do nanotubo de InN (a) puro, (b) interagindo com o composto $FeCl_3$ externamente e (c) internamente, interagindo com o composto CrO_3 (d) externamente e (e) internamente. As linhas preta, azul, vermelha e verde representam os estados dos átomos de In, N, Fe (ou Cr) e Cl (ou O), respectivamente. A linha vertical pontilhada representa o nível de Fermi.	46
Figura 15: Em azul-claro, isosuperfícies para a densidade de carga local dos estados do nanotubo de InN interagindo com $FeCl_3$ e CrO_3 . Os plots referem-se às configurações eletrônicas da Figura 14 (a) na região entre -5,22 eV a -4,19 eV (0,003 estados/Ry), da Figura 14 (b) entre -5,49 eV a -4,98 eV (0,003 estados/Ry), da Figura 14 (c) no intervalo entre -5,50 eV a -3,90 eV (0,00035 estados/Ry) e da Figura 14 (d) na região entre -5,11 eV a -3,91 eV (0,008 estados/Ry).	49
Figura 16: Estruturas otimizadas para as configurações mais estáveis do nanotubo de GaP zigzag (10,0) interagindo com o composto $FeCl_3$ (a) externamente, (b) internamente, e com o composto CrO_3 (c) externamente e (d) internamente. Sendo que, a parte superior ilustra a visão lateral, e a parte inferior, a visão frontal de cada sistema.	50
Figura 17: Esquema estrutural em torno da posição de cada composto adsorvido para as configurações mais estáveis do nanotubo de GaP interagindo com o $FeCl_3$ (a) externamente, (b) internamente, e com o CrO_3 (c) externamente e (d) internamente.	52

Figura 18: Representação da estrutura da molécula de Ga_2Cl_6 . Os átomos $Cl(p)$ representam os átomos de Cloro que formam a ponte, e os $Cl(t)$ representam os átomos de Cloro terminais.....	55
Figura 19: Densidade de estados projetada para as configurações mais estáveis do nanotubo de GaP (a) puro, (b) interagindo com o composto $FeCl_3$ externamente e (c) internamente, e com o composto CrO_3 (d) externamente e (e) internamente. As linhas preta, azul, vermelha e verde representam os estados dos átomos de Ga, P, Fe (ou Cr) e Cl (ou O), respectivamente. A linha vertical pontilhada representa o nível de Fermi.....	56
Figura 20: Estrutura de bandas da PDOS da Figura 19 (c). A linha tracejada vermelha representa o nível de Fermi.	57
Figura 21: Em azul-claro, isosuperfícies para a densidade de carga local dos estados do nanotubo de GaP interagindo com $FeCl_3$ e CrO_3 . Os plots referem-se às configurações eletrônicas da Figura 19 (a) na região entre -5,78 eV a -5,63 eV (0,0015 estados/Ry), da Figura 19 (b) entre -5,77 eV a -5,65 eV (0,001 estados/Ry), da Figura 19 (c) no intervalo entre -5,86 eV a -3,70 eV (0,0003 estados/Ry) e da Figura 19 (d) na região entre -5,90 eV a -3,78 (0,005 estados/Ry).	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Energias de adsorção em Elétron-Volts (eV) e Quilojoules por mol (kJ/mol) para todas as configurações da Figura 8. Entre parênteses, estão os valores sem a correção relativística.	39
Tabela 2: Distâncias das Ligações mais relevantes de cada estrutura da Figura 9.	40
Tabela 3: Comparativo entre os comprimentos das ligações obtidos e os resultados existentes na literatura.	41
Tabela 4: Principais propriedades eletrônicas e magnéticas das PDOS da Figura 14. Entre parênteses, estão os valores sem a correção relativística.	47
Tabela 5: Energias de adsorção em Elétron-Volts (eV) e Quilojoules por mol (kJ/mol) para todas as configurações da Figura 16.	51
Tabela 6: Distâncias das Ligações mais relevantes de cada estrutura da Figura 17.	52
Tabela 7: Comparativo entre os comprimentos das ligações obtidos e os resultados existentes na literatura.	54
Tabela 8: Propriedades eletrônicas e magnéticas das PDOS da Figura 19. Os valores negativos do deslocamento do nível de Fermi indicam que o deslocamento foi em direção à banda de valência, e os valores negativos da população de Mülliken indicam que a doação de elétrons ocorreu do nanotubo para a molécula.	57

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1 Nitreto de Índio	14
2.2 Fosfeto de Gálio.....	15
2.3 Nanotubos de InN e GaP	16
2.4 Adsorção	21
2.5 Sistemas multieletrônicos	21
2.6 Teoria do Funcional da Densidade	23
3. OBJETIVOS	29
3.1 Objetivo Geral.....	29
3.2 Objetivos Específicos	29
4. METODOLOGIA.....	30
4.1 Procedimento Computacional.....	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 Nanotubos de GaP e InN puros.....	32
5.2 Nanotubos de InN interagindo com os compostos FeCl₃ e CrO₃.....	37
5.2.1 Propriedades estruturais e energéticas	37
5.2.2 Propriedades eletrônicas	44
5.3 Nanotubos de GaP interagindo com os compostos FeCl₃ e CrO₃	50
5.3.1 Propriedades estruturais e energéticas	50
5.3.2 Propriedades eletrônicas	55
5.4 Comparação entre o FeCl₃ e CrO₃ interagindo com os nanotubos de InN e GaP	61
6. CONCLUSÃO.....	63
BIBLIOGRAFIA	66
APÊNDICE A.....	75
APÊNDICE B.....	76

1. INTRODUÇÃO

A maioria dos nanomateriais apresenta propriedades diferentes das exibidas em suas respectivas formas cristalinas macroscópicas, devido as suas dimensões, como por exemplo, maior condutividade elétrica, maior resistência mecânica, estabilidade em altas temperaturas, etc [1]. Além disso, na escala nanométrica, existe a predominância dos efeitos quânticos, e em razão disso, surge a necessidade de se compreender melhor os processos físicos e químicos que ocorrem em escala atômica.

Dentre todos os elementos da tabela periódica, o carbono foi o primeiro a ganhar destaque na escala nanométrica, e isto se deve à sua grande versatilidade química [1]. Um dos materiais, à base de carbono, mais estudado é o nanotubo de carbono, que possui grande aplicação na indústria, devido às suas propriedades bastante peculiares, tais como: alta resistência mecânica e o seu caráter metálico ou semicondutor, o qual pode ser definido através da sua geometria [2]. Além disso, estes materiais são considerados, atualmente, os compostos mais flexíveis e resistentes a tensões [3; 4].

Em virtude das propriedades bastante interessantes que o nanotubo de carbono possui, iniciou-se uma busca por novos materiais que possuíssem propriedades semelhantes, ou até mesmo, mais atraentes que as do nanotubo de carbono. Como o boro e o nitrogênio são elementos vizinhos ao carbono na tabela periódica, os nanotubos produzidos a partir do composto nitreto de boro foram um dos primeiros a serem estudados [1]. Posteriormente, os demais semicondutores III-V (formados por elementos químicos dos grupos 13 e 15 da tabela periódica, de acordo com a atual nomenclatura) como o nitreto de alumínio (AlN) e o nitreto de gálio (GaN), começaram a ser estudados na forma nanotubular [5].

Além disso, os nanotubos semicondutores III-V receberam uma atenção maior dos pesquisadores em geral, pois esta série de compostos fornecem *band-gaps* direto ajustáveis na faixa de 0,17 eV, no InSb, a 6,2 eV, no AlN. Portanto, a fabricação de nanodispositivos optoeletrônicos com capacidade de abranger uma ampla faixa de comprimentos de onda e contendo recursos avançados, como alta estabilidade e condutividade térmica, pode ser realizada utilizando estes nanotubos [6].

O nitreto de Índio (InN) é um semicondutor III-V ainda pouco estudado, porém, a sua forte candidatura para a fabricação de dispositivos de alta potência e frequência, assim como o GaN, fez com que a pesquisa a respeito deste material continuasse ativa [7]. Além disso, o InN tem atraído a atenção da comunidade científica por ser considerado promissor na fabricação de células fotovoltaicas mais eficientes [8], e neste quesito, aliado a ele temos o fosfeto de gálio (GaP), um outro semicondutor III-V, considerado promissor na fabricação de dispositivos optoeletrônicos mais eficientes [9; 10].

Os nanotubos de fosfeto de gálio (GaP) foram sintetizados pela primeira vez em 2005, por Wu e colaboradores [11]. Enquanto que a síntese dos nanotubos de InN, em grande quantidade, foi reportada pela primeira vez, em 2004, por Yin e colaboradores [12]. Atualmente, os nanotubos produzidos a partir destes dois compostos ainda são pouco explorados, portanto vários estudos ainda precisam ser realizados para avaliar o comportamento desses materiais frente a diferentes meios e condições de temperatura e pressão, além de estudar como as propriedades eletrônicas desses materiais podem ser afetadas ao interagirem com diferentes tipos de substâncias.

Estudos anteriores demonstraram que compostos adsorvidos na superfície dos nanotubos são capazes de alterar as suas propriedades eletrônicas [13]. Além disso, em um trabalho recente com o nanotubo *zigzag* de GaN foi possível observar que a adsorção dos compostos de FeCl_3 e CrO_3 na superfície externa deste nanotubo provocou mudanças significativas nas propriedades eletrônicas, reduzindo consideravelmente o gap de energia do sistema [14]. Portanto, o presente trabalho visa estudar como as propriedades eletrônicas, energéticas e estruturais dos nanotubos *zigzag* de InN e GaP são afetadas pela interação de FeCl_3 e CrO_3 em suas respectivas superfícies externas e internas, através de cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Nitreto de Índio

O nitreto de índio (InN) é um composto binário constituído de iguais proporções de nitrogênio (N) e de índio (In). Atualmente é um dos Nitretos do Grupo 13 ainda pouco estudado. O InN começou a ser pesquisado no ano de 1938, onde as amostras sintetizadas foram analisadas por difração de raios-X, a fim de se determinar as propriedades cristalográficas deste material, e foi verificado que ela possuía estrutura do tipo *wurtizita* (hexagonal) [15]. Depois desse ano até 1992, os estudos sobre InN ocorreram esporadicamente [7]. Nos anos 80, ocorreram estudos bastante aprofundados sobre as características e aplicações do nitreto de gálio (GaN) em diversos dispositivos, entretanto, o InN também recebeu uma certa atenção [16]. Nas décadas de 80 e 90 houveram grandes avanços nas técnicas de síntese de materiais, o que permitiu a obtenção de monocristais de InN além de filmes de InN de altíssima qualidade. Entretanto, o InN ganhou destaque somente no início do século XXI, devido ao seu *band-gap* estreito.

O *band-gap* do InN ainda é alvo de muita controvérsia, pois as primeiras medições indicavam que este material possuía *band-gap* dentro da faixa de 1,8 eV a 2,0 eV [17] abaixo-[27] abaixo, entretanto, a partir de 2002, com os trabalhos de Wu e colaboradores [24], os valores obtidos para o *band-gap* de filmes de InN foram de 0,7 eV a 0,9 eV [28] abaixo-[31] abaixo. Desde então, a comunidade científica tem estabelecido o valor de 0,7 eV, como o valor correto para o *band-gap* do InN [7]. Além disso, com a obtenção de um *band-gap* menor que o encontrado anteriormente, um leque de possibilidades de aplicação se abriu para este material, principalmente na fabricação de dispositivos que funcionam na região do infravermelho [32-34], e por causa disso, atualmente o InN tem sido alvo de pesquisas para aplicações em diversas áreas como: células solares mais eficientes, transistores de alta velocidade, sensores na região do infravermelho, entre outros [16; 35-37]. Além disso, os dispositivos optoeletrônicos baseados no InN oferecem um emissor ecologicamente correto, sem nenhum elemento tóxico, que pode substituir os dispositivos baseados em outros semicondutores como o GaAs (Arseneto de Gálio) [32].

Apesar de toda essa possível aplicação que o InN pode possuir em um futuro próximo ou distante, nos dias atuais, a sua aplicação ainda não é tão grande. Atualmente, ele é usado como sensores líquido/gás e ânodos para baterias de íons Li [38; 39]. É importante notar que inicialmente o InN atraiu a atenção da comunidade científica para o desenvolvimento do LED, entretanto, o que manteve ativa a sua pesquisa foi a sua forte candidatura para a fabricação de dispositivos de alta frequência e potência [7].

Atualmente, as nanoestruturas unidimensionais (1D) do InN, tais como nanofios, nanobastões, nanotubos e nanofitas são as estruturas mais atraentes devido a fácil obtenção de estruturas sem defeitos [40]. Ao contrário do que acontece com os cristais obtidos deste material, os quais podem conter dezenas de bilhões de defeitos por centímetro quadrado [41]. Vários átomos presentes nestes defeitos são incapazes de formar ligações, tornando-o repleto de ligações incompletas, e como os níveis de energia dos defeitos estão situados na metade da banda de condução, este material é naturalmente um semicondutor do tipo n, o que o torna único [41]. Esta característica dificultou bastante a fabricação deste material como um semicondutor do tipo-p, e só foi alcançada em 2006, através de dopagem com Mg [42].

Além disso, os cristais de InN podem apresentar dois diferentes tipos de estrutura: a *wurtizita* (hexagonal) e a *zinblende* (cúbica), sendo que a fase hexagonal (*wurtizita*) é a mais estável [43]. Outra característica importante deste material é a sua estabilidade térmica. Acima da temperatura de 500 °C, o InN se decompõe em In metálico e gás nitrogênio (N₂) [44]. E de acordo com Trainor e Rose [44], a dissociação de gás N₂ é um parâmetro experimental eficaz para medir a estabilidade do InN sintetizado. O aumento da pressão ambiente consegue aumentar a temperatura de decomposição deste material para até 630 °C [45].

2.2 Fosfeto de Gálio

O GaP é um material semicondutor que em sua forma pura é um sólido cristalino de coloração laranja pálido e estrutura *zinblende* [46] com *band-gap* indireto de 2,26 eV [47]. As principais aplicações deste material estão na fabricação

de dispositivos optoeletrônicos, como os LEDs, também chamados de diodos emissores de luz. Os LEDs fabricados com o GaP puro emitem luz verde com comprimento de onda de 565 nm, porém quando produzidos com GaP dopado com outros elementos, pode emitir outras cores [48]. Uma das características principais dos LEDs fabricados com GaP é a sua durabilidade. Vários estudos realizados com extrapolação de dados sugerem que a eficiência destes dispositivos diminui muito lentamente sob condições normais de operação, e a perda de metade da eficiência pode levar mais de 100.000 horas, o que equivale a mais de 8 anos [46].

A resistência mecânica é a propriedade mais importante deste material, pois a maioria dos outros semicondutores usados em dispositivos ópticos são geralmente frágeis, moles e sensíveis a choques térmicos [49]. Isto se deve ao fato deste material possuir dureza 5 na escala de Mohs [50]. O GaP é mais duro do que os vidros ópticos comuns, conhecidos como vidros de borossilicato Schott BK7 que são usados na fabricação de lentes de alta precisão. A sua resistência à fratura é igual ou superior à do vidro BK7 e a sua resistência à flexão é também significativamente maior. Portanto, o GaP é um material adequado para fabricação de objetos ópticos que são submetidos a esforços mecânicos, condições climáticas adversas ou poeira abrasiva, como por exemplo: janelas, cúpulas de cobertura ou objetos frontais de sistemas ópticos [51].

Do ponto de vista químico, o GaP é um material inerte, ou seja, muito pouco reativo [51]. Poucos são os reagentes capazes de atacá-lo, como exemplo, é possível citar: a água régia aquecida (mistura de HNO_3 e HCl concentrados na proporção 1:3) e soluções alcalinas quentes de ferricianeto de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) [46]. Em temperaturas acima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, o fosfeto de gálio, gradualmente, perde o fósforo na forma de gás, deixando o gálio metálico na sua forma cristalina [46].

2.3 Nanotubos de InN e GaP

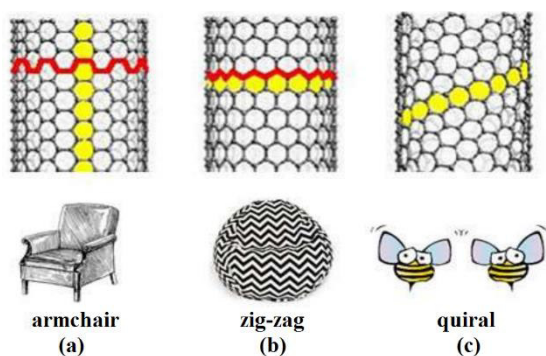
Os nanotubos são materiais nanoestruturados tubulares com ao menos uma dimensão menor que 100 nm, o que neste caso são duas (altura e largura) [52]. Entretanto, este é apenas um conceito geral, pois de acordo com Ramsden e Freeman [53], um material se torna um nanomaterial quando propriedades novas e únicas são observadas, portanto, não existe um limite no qual, abaixo de 100 nm,

todos os materiais se tornam nanomateriais. Em outras palavras, essa transição depende das propriedades de cada material.

De qualquer forma, os dois conceitos são bastante amplos, visto que de acordo com eles, um nanotubo não necessariamente deve ser extremamente pequeno, ou seja, pode existir um nanotubo com mais de 10 metros de comprimento, desde que o seu diâmetro seja menor que 100 nm, ou que a partir de um determinado diâmetro, ele apresente propriedades diferentes das suas propriedades macroscópicas.

Além disso, do ponto de vista teórico, os nanotubos podem ser descritos como folhas hexagonais enroladas no formato de cilindros. Deste modo, há diversas maneiras de orientar os anéis hexagonais sobre a superfície dos nanotubos, dependendo da direção em que a folha for enrolada. Consequentemente, existe um grande número, mas não infinito, de estruturas possíveis para os nanotubos. Sendo assim, uma maneira de classificá-los é de acordo com a simetria, as quais pode ser de 3 tipos: *armchair*, *zigzag* e quiral [54], como ilustrado na Figura 1.

Figura 1: Tipos de nanotubos: (a) Nanotubo com configuração *armchair*; (b) Nanotubo com configuração *zigzag*; (c) Nanotubo com configuração mista ou quiral.



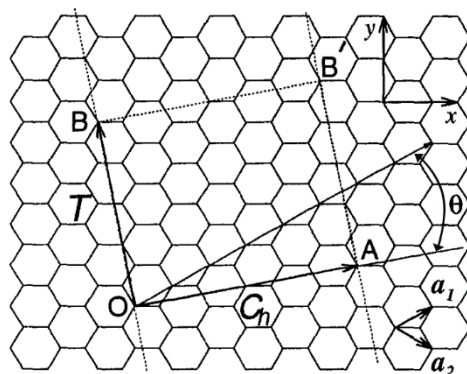
Fonte: Adaptado de Tiwari, 2019 [55].

Os nanotubos *armchair* recebem este nome, em razão das suas bordas lembrarem o braço de uma cadeira, como mostra a Figura 1 (a), o que em inglês é escrito como *armchair*. Do mesmo modo, os nanotubos *zigzag* são chamados assim, pois as suas bordas formam um ziguezague, como mostra a Figura 1 (b). Enquanto que os nanotubos quirais (Figura 1 (c)), recebem este nome por não possuírem uma simetria bem definida [54].

Uma forma simples de visualizar a simetria dos nanotubos é através da quiralidade. Na Figura 2 tem-se a representação de uma folha hexagonal. O vetor

quiral C_h define a direção de enrolamento, os vetores a_1 e a_2 são os vetores unitários da rede hexagonal, e T é o vetor de translação. O ângulo formado entre o vetor quirial C_h e o vetor a_1 é chamado de ângulo quirial θ , quando este ângulo for igual a 0° , tem-se um nanotubo do tipo *zigzag*, e quando for igual a 30° , temos um nanotubo *armchair*. Sendo assim, estas são as direções de enrolamento mais simétricas (0° e 30°), qualquer outro ângulo entre 0° e 30° originará um nanotubo quirial [54].

Figura 2: Rede hexagonal desenrolada de um nanotubo. Quando conectamos os pontos O com A e B com B', um nanotubo pode ser construído. \overline{OA} e \overline{OB} definem o vetor quirial C_h e o vetor translacional T do nanotubo, respectivamente. O retângulo $OAB'B$ define a célula unitária para o nanotubo. a_1 e a_2 representam os vetores unitários da rede hexagonal, e θ o ângulo quirial. A figura ilustra um nanotubo quirial (4, 2).



Fonte: Adaptado de Saito, 1998 [54].

Outra forma de representar a quiralidade de um nanotubo é através da notação de Hamada [56], em que o vetor quirial pode ser definido como uma combinação linear dos vetores unitários da rede hexagonal a_1 e a_2 , como expresso na equação abaixo:

$$C_h = n \cdot a_1 + m \cdot a_2 \quad (1)$$

onde, “n” e “m” são números inteiros positivos. Deste modo, o que a notação de Hamada [56] propõe é que a quiralidade de um nanotubo seja expressa através dos números inteiros “n” e “m” entre parênteses (n, m). Sendo assim, quando $n = 0$ ou $m = 0$, são formados os nanotubos *zigzag*, quando $n = m$, formam-se os nanotubos *armchair*, e quando $n \neq m \neq 0$ obtêm-se os nanotubos quirais [54].

Além disso, a direção do eixo do nanotubo é dada pelo vetor translação T , o qual é perpendicular ao vetor quirial C_h e paralelo à direção do comprimento do nanotubo, por esta razão ele é definido como o vetor unitário do nanotubo. E assim

como o vetor quiral C_h , ele também pode ser expresso em função dos vetores unitários da rede hexagonal a_1 e a_2 , como na expressão abaixo:

$$T = \frac{(2m+n)}{d_R} a_1 - \frac{(m+2n)}{d_R} a_2 \quad (2)$$

onde, “n” e “m” são os mesmos números inteiros usados para definir o vetor quiral C_h , e d_R é o maior divisor comum entre os termos $(2m+n)$ e $(m+2n)$. Sendo assim, o tamanho do vetor T varia dependendo do divisor comum que “n” e “m” possuam, e em razão disso, quando “n” e “m” possuem divisores comuns muito grandes, o valor de T é menor, e isso implica no tamanho da célula unitária do nanotubo, visto que esta equivale a área formada entre os vetores T e C_h [54].

Dentre os nanotubos, um dos mais estudados é o nanotubo de carbono, o qual foi o primeiro nanotubo a ser sintetizado. A partir da sua síntese, em 1991 [57], e da síntese dos nanotubos inorgânicos WS_2 , em 1992 [58], iniciou-se rapidamente um novo campo de pesquisa na nanotecnologia. Até os dias atuais, houve um grande progresso no desenvolvimento de nanotubos feitos de vários materiais, como óxidos metálicos, sulfetos, nitretos, haletos metálicos e metais elementares. Entre eles, os materiais semicondutores com diferentes *band-gaps* são particularmente importantes, por causa de suas propriedades óticas, elétricas e optoeletrônicas únicas, as quais são indispensáveis para possíveis aplicações tecnológicas [59], como por exemplo o InN e GaP.

A primeira síntese dos nanotubos de InN, em grande quantidade, foi realizada por meio de uma reação de carbonitração controlada durante um processo Vapor-Sólido, onde o crescimento dos nanotubos era governado pelo mecanismo Vapor-Sólido. Os nanotubos sintetizados eram retos, com vários micrômetros de comprimento, e tinham um diâmetro externo de 450-550 nm. O tamanho do canal interno foi de aproximadamente 160 nm, conforme revelado por microscopia eletrônica de varredura. E as análises por difração de raios-X mostraram que a estrutura cristalina era do tipo wurtzita [12].

Mais tarde, Sardar e colaboradores [60] também sintetizaram nanotubos de InN, e propuseram um modelo mais simples para a cinética de crescimento. Eles utilizaram temperaturas mais altas, o que aumentou a taxa de crescimento em relação à taxa de difusão, e fez com que a concentração de átomos na interface Vapor-Sólido diminuísse, tornando o crescimento dos nanotubos limitado pelo

processo de difusão. O *band-gap* medido para os nanotubos sintetizados era em torno de 0,8 eV, o qual se encontra muito próximo do *band-gap* do cristal de InN (0,7 eV) [7].

Estudos teóricos com os nanotubos de InN, indicam que o *band-gap* deste material pode variar entre 0,82 a 1,05 eV, sendo que o nanotubo *zig-zag* apresenta *band-gap* direto enquanto que o nanotubo *armchair* possui *band-gap* indireto [61]. De acordo com Qian e colaboradores [61], o *band-gap* deste material não é dependente do seu diâmetro, e além disso, a sua estabilidade encontra-se entre um nanotubo de GaN e um nanotubo de AlN.

A síntese dos nanotubos de GaP foi realizada com Ga e Ga₂O₃ como fonte de Ga, fósforo vermelho como fonte de P e nanofios de AlN como agente redutor [11]. Esses nanotubos eram policristalinos, tinham diâmetros de 30–120 nm e estrutura cristalina do tipo *zincblende*. O crescimento do nanotubo estava alinhado com o mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS). Entretanto, haviam resíduos de Al₂O₃, formados durante o processo de redução, que ficaram adsorvidos nas superfícies de alguns nanotubos. O *band-gap* medido foi da ordem de 2,14 eV, o qual encontra-se próximo do *band-gap* medido para o cristal de GaP.

O mesmo mecanismo de crescimento (VLS) foi utilizado por Shen e colaboradores [62] para sintetizar nanotubos de GaP amorfos, utilizando o pó de InP e Ga metálico. A síntese produziu além dos nanotubos de GaP, nanofios de InP e GaP também. O *band-gap* medido dos produtos formados foi da ordem de 1,7 eV, o qual, segundo os autores, encontra-se diferente do *band-gap* das nanoestruturas puras destes materiais [62].

Trabalhos experimentais e teóricos mostram que as propriedades ópticas e eletrônicas do nanotubo de GaP podem ser afetadas quando compostos são adsorvidos em suas paredes [62-64]. Devido a essa peculiaridade, o objetivo desse trabalho é verificar as mudanças que ocorrem nas propriedades dos nanotubos de GaP e InN quando o CrO₃ e o FeCl₃ são adsorvidos em suas paredes.

2.4 Adsorção

A adsorção é a adesão de átomos, íons ou moléculas em uma superfície sólida (substrato) [65]. Dependendo da natureza e da intensidade das forças envolvidas, esta interação pode ser de dois tipos: uma adsorção química (quimissorção) ou uma adsorção física (fisissorção). Quando há a formação de ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente ocorre uma adsorção química. Entretanto, se houver a formação de ligações relativamente fracas, como as forças de Van der Waals, não havendo transferência de elétrons, ocorre uma adsorção física. Em razão disso, a ligação formada pela quimissorção é mais forte que na fisissorção [66].

A quimissorção é altamente direcional, assim como todas as ligações químicas. Portanto, os adsorbatos (ou quimissorbatos neste caso) aderem a locais específicos e exibem uma ligação que depende fortemente da sua posição e orientação exatas em relação ao substrato. Basicamente, a energia de adsorção de uma quimissorção é maior ou igual a 1 eV (aproximadamente 96 kJ/mol). Espécies fisissorvidas (fisissorbatos) não sofrem interações fortemente direcionais, pois eles se ligam mais tenuemente a locais específicos e experimentam uma interação atrativa muito mais uniforme com o substrato. Em muitos casos, as interações entre os fisissorbatos são mais fortes ou tão fortes quanto a interação com o substrato. [66].

2.5 Sistemas multieletrônicos

Conhecer as propriedades dos materiais tem oferecido um grande campo de pesquisa à química computacional e à física dos materiais. Atualmente, através de simulações computacionais de primeiros princípios, é possível determinar as propriedades eletrônicas e estruturais de sólidos e compostos. Isto só se tornou possível com o desenvolvimento da mecânica quântica, a qual surgiu do interesse que os cientistas do século XX tinham em compreender a estrutura da matéria. A equação de Schrödinger é o ponto crucial desta teoria, pois todas as propriedades de um sistema cristalino ou molecular podem ser determinadas conhecendo a

função de onda do sistema que esteja sendo investigado. A função de onda do sistema é obtida através da solução da equação de Schrödinger independente do tempo, a qual possui a seguinte forma:

$$\hat{H}\Psi(r,R) = E\Psi(r,R) \quad (3)$$

onde, r e R representam as posições dos elétrons e núcleos respectivamente, Ψ é a função de onda do sistema, “ E ” é a energia total do sistema e H é o operador de Hamilton que para sistemas moleculares pode ser escrito como:

$$\hat{H}(r, R) = E_{ce}(r) + V_{ne}(r, R) + V_{ee}(r) + E_{cn}(R) + V_{nn}(R) \quad (4)$$

sendo que, $E_{ce}(r)$ representa a energia cinética dos elétrons, $V_{ne}(r, R)$ corresponde ao potencial de atração entre o núcleo e os elétrons, $V_{ee}(r)$ refere-se ao potencial repulsivo entre os elétrons, $E_{cn}(R)$ corresponde a energia cinética nuclear e $V_{nn}(R)$ representa o potencial repulsivo entre os núcleos. De maneira explícita, a equação (4) possui a seguinte forma:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \sum_{i,l} \frac{e^2 Z_l}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} + \sum_l \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2M_l} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{4\pi\epsilon_0 |R_I - R_J|} \quad (5)$$

Onde, “ m ” representa a massa do elétron, “ M ” a massa do núcleo e Z a carga do núcleo.

A equação (4) possui solução exata apenas para o átomo de hidrogênio e hidrogenóides. Para descrever os demais sistemas, é preciso utilizar aproximações, visto que o nível de dificuldade em resolver tal equação cresce espantosamente a medida que o número de elétrons aumenta. Uma forma de simplificar esta equação é considerar a aproximação de Born-Oppenheimer [67], a qual está fundamentada no fato de que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons, portanto, os núcleos movem-se muito mais lentamente que os elétrons. Desta forma, pode-se considerar que os elétrons, a cada instante de tempo, estão sujeitos a um campo de núcleos fixos. Portanto, se o núcleo está parado, o termo de energia cinética dos núcleos $E_{cn}(R)$ na equação (4) pode ser desprezado, e o termo de energia potencial de interação núcleo-núcleo $V_{nn}(R)$ torna-se constante. Logo, os termos restantes na equação (4) serão:

$$\hat{H}(r, R) = E_{ce}(r) + V_{ne}(r, R) + V_{ee}(r) \quad (6)$$

A equação (6) é conhecida como hamiltoniano eletrônico, pois é dependente apenas do movimento dos elétrons. Entretanto, mesmo com esta aproximação, ao

utilizar o hamiltoniano descrito pela equação (6) na equação (3), o problema continua muito difícil de resolver, e isto se deve ao termo de energia potencial elétron-elétron $V_{ee}(r)$. Desta forma, se faz necessário utilizar outros métodos que permitam resolver a equação de Schrödinger utilizando o hamiltoniano da equação (6), para o estado fundamental do sistema. A Teoria do Funcional da Densidade (DFT), permite solucionar este problema, a qual redefine a variável básica do problema como sendo a densidade eletrônica, ao invés da função de onda.

2.6 Teoria do Funcional da Densidade

Esta teoria é adequada para a obtenção das propriedades do estado fundamental de sistemas com muitos elétrons, visto que reduz o custo computacional e a sua precisão possibilita que sistemas com um maior número de átomos possam ser tratados.

A DFT está baseada nos teoremas de Hohenberg e Kohn (HK) [68], que mostraram que a energia do estado fundamental de um sistema pode ser unicamente determinada por sua densidade eletrônica e que toda a informação sobre o mesmo pode ser transferida da função de onda para a densidade eletrônica. E a partir desta densidade pode-se calcular qualquer outra propriedade.

Os teoremas de Hohenberg-Kohn [68] são:

1º Teorema: Para quaisquer sistemas de partículas interagentes em um potencial externo $V_{ext}(r)$, este potencial é determinado unicamente pela densidade eletrônica $\rho_0(r)$ e mais uma constante.

2º Teorema: Através da densidade eletrônica do estado fundamental é possível calcular o valor mínimo do funcional da energia $E[\rho(r)]$.

Portanto, como o hamiltoniano é inteiramente determinado pela densidade eletrônica, exceto por uma constante que desloca a energia total, como propõe o Teorema 1, então pode-se dizer que todas as funções de onda, para todos os estados estão determinadas, bastando conhecer a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(r)$. Além disso, o que o segundo teorema propõe é que a densidade eletrônica que minimiza o funcional da energia é a densidade eletrônica do estado fundamental, ou seja, em princípio, tem-se várias densidades eletrônicas diferentes,

sendo que aquela que fornecer a menor energia deve ser a correta, ou a mais próxima da densidade correta.

Sendo assim, como todas as propriedades do sistema (energia cinética, energia interna, etc) são determinadas pela densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, então cada uma dessas propriedades pode ser escrita como um funcional de $\rho(\mathbf{r})$, inclusive a energia total $E[\rho(\mathbf{r})]$, como expresso na equação abaixo:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}} \rho(\mathbf{r}) d^3r \quad (7)$$

onde, V_{ext} é qualquer potencial externo ao qual a densidade eletrônica estiver submetida, em nosso caso, ela é equivalente ao potencial de atração entre os núcleos e os elétrons, ou seja:

$$V_{\text{ext}} = V_{\text{ne}} \quad (8)$$

e o termo $F[\rho(\mathbf{r})]$ representa todos os potenciais que independem do potencial externo, como a energia cinética (E_c) e a interação eletrônica (V_{ee}), a qual pode ser expressa da seguinte forma:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = E_c[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (9)$$

logo, o funcional da energia total $E[\rho(\mathbf{r})]$ pode ser reescrito na forma:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = E_c[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ne}} \rho(\mathbf{r}) d^3r \quad (10)$$

Apesar disso, os teoremas de Hohenberg e Kohn [68] não incluíam a forma explícita para se obter o funcional da densidade. Este problema foi resolvido, por Kohn e Sham [69] ao proporem um artifício para conseguir obter a densidade eletrônica do sistema. Eles se basearam na ideia do gás de elétrons uniforme, onde os elétrons estão distribuídos em um espaço delimitado, preenchido com uma carga positiva uniformemente distribuída. Portanto, partindo dessa ideia, o que Kohn e Sham propuseram foi que existe um sistema fictício de elétrons não-interagentes que possui a mesma densidade eletrônica de um sistema real, onde os elétrons interagem. Sendo assim, o funcional da energia $E[\rho(\mathbf{r})]$ pode ser reescrito da seguinte forma:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = E_c[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ne}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (11)$$

onde, E_c é a energia cinética dos elétrons não-interagentes, V_{ne} é o potencial de atração núcleo-elétron, V_{ee} é o potencial de repulsão elétron-elétron e E_{xc} é a energia de troca e correlação, a qual não é conhecida ainda a sua forma exata, e portanto precisa ser aproximada. O termo de troca surge devido ao princípio de exclusão de

Pauli e o termo de correlação aparece devido à interação elétron-elétron ser tratada como uma média, isto é, cada elétron participa do potencial que dá origem ao movimento de todos os elétrons, e também para corrigir a energia cinética dos elétrons não-interagentes.

A densidade eletrônica $\rho(r)$ pode ser expressa através da soma de um conjunto de orbitais ocupados, obtidos a partir de um conjunto de funções de base $\chi(r)$ escolhidas adequadamente para aquele sistema, como descrito através da seguinte equação:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\chi_i(r)|^2 \quad (12)$$

Portanto, para satisfazer o teorema 1, que diz que o potencial externo pode ser encontrado bastando conhecer a densidade eletrônica, então, Kohn-Sham tiveram que incluir novos termos para conseguir calcular este potencial, o qual recebe o nome de potencial efetivo de Kohn-Sham V_{KS} , o qual está representado na equação abaixo:

$$V_{KS}[\rho(r)] = V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (13)$$

Basicamente, o potencial efetivo de Kohn-Sham V_{KS} é igual ao funcional da energia $E[\rho(r)]$ sem o termo da energia cinética $E_c[\rho(r)]$, portanto é possível reescrever o funcional da energia utilizando o potencial efetivo de Kohn-Sham V_{KS} :

$$E[\rho(r)] = E_c[\rho(r)] + V_{KS}[\rho(r)] \quad (14)$$

Deste modo, com a densidade eletrônica $\rho(r)$ obtida pelas funções de base, calcula-se o potencial efetivo V_{KS} ao qual esta densidade está submetida. A partir de então, aplica-se este potencial no sistema fictício de elétrons não-interagentes, para se obter novas funções de onda χ_i , através da equação abaixo:

$$\{E_c + V_{KS}[\rho(r)]\}\chi_i(r) = \epsilon_i \chi_i(r) \quad (15)$$

onde, E_c é a energia cinética dos elétrons não interagentes, e ϵ_i os autovalores das funções de onda. É interessante notar que esta equação é muito semelhante a equação de Schrödinger, e portanto, ela pode ser reescrita da seguinte forma:

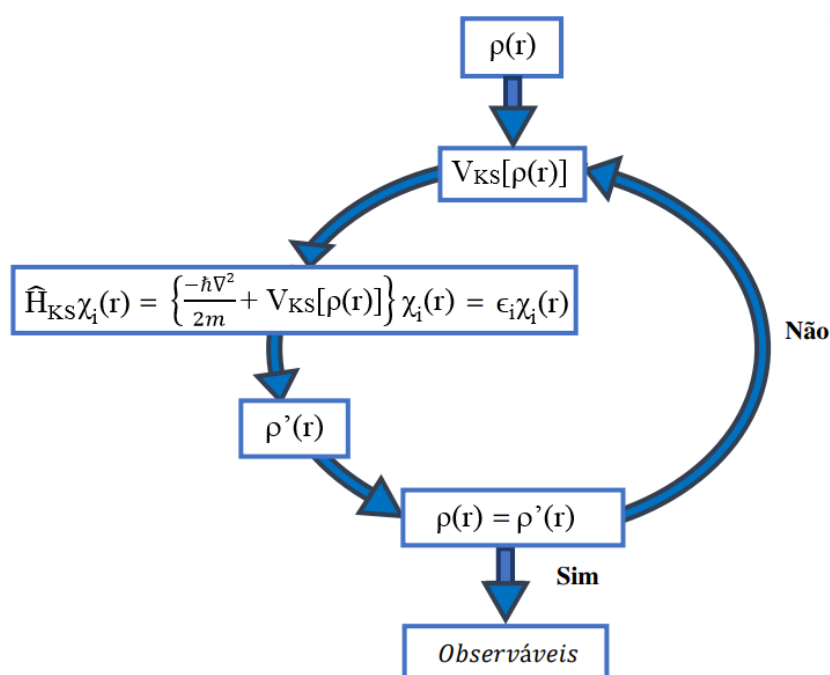
$$\hat{H}_{KS}\chi_i(r) = \epsilon_i \chi_i(r) \quad (16)$$

onde H_{KS} é chamado de Hamiltoniano de Kohn-Sham, e portanto, a equação acima é chamada de equação de Kohn-Sham.

Sendo assim, para encontrar a densidade eletrônica do estado fundamental, Kohn-Sham propuseram um esquema de solução, o qual é resolvido de forma

autoconsistente, e está ilustrado na Figura 3. O esquema baseia-se em um ciclo, onde uma vez que se obtém a densidade eletrônica inicial $\rho_0(\mathbf{r})$, calcula-se o potencial efetivo de Kohn-Sham V_{KS} para esta densidade, em seguida, este potencial é usado na equação de Kohn-Sham, o qual será obtido um novo conjunto de funções de onda χ_i para os orbitais, os quais são usados para gerar uma nova densidade eletrônica $\rho'(\mathbf{r})$. Se $\rho(\mathbf{r})$ for igual a $\rho'(\mathbf{r})$ dentro de uma certa tolerância preestabelecida (que recebe o nome de critério de convergência), então, o ciclo autoconsistente termina, e todas as informações daquele sistema são obtidas a partir dessa densidade eletrônica encontrada, caso contrário, o ciclo reinicia a partir do cálculo do potencial efetivo, porém utilizando a nova densidade e continua até encontrar uma densidade que seja igual a densidade anterior dentro de uma certa tolerância.

Figura 3: Esquema representativo do ciclo de autoconsistência.



Fonte: Adaptado de Souza, 2013 [70].

Entretanto, o formalismo de Kohn-Sham expressa a densidade eletrônica em termos de um conjunto de orbitais não interagentes permitindo que a energia e a densidade eletrônica do estado fundamental sejam obtidas desde que exista uma aproximação razoável para o termo de troca e correlação.

Existem diversas aproximações para o termo de troca e correlação, sendo que a primeira delas foi a aproximação da densidade local (LDA), a qual foi proposta no mesmo artigo de Kohn e Sham, onde é descrito o método autoconsistente para a DFT [69]. A LDA consiste na aplicação local da energia de troca e correlação do gás de elétrons homogêneo, sendo que a energia de troca $e_x[\rho(r)]$ por unidade de volume possui a seguinte forma:

$$e_x[\rho(r)] = \frac{-3\alpha^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{4}{3}} \quad (17)$$

onde, α é um parâmetro empírico que pode variar de 2/3 a 1. E ao integrar este termo por todo espaço, ou seja, em todo volume ocupado pela densidade eletrônica, tem-se:

$$E_x[\rho(r)] = \int e_x[\rho(r)] d^3r \quad (18)$$

O funcional LDA para o termo de correlação $e_c[\rho(r)]$ é determinado a partir da parametrização dos resultados Monte Carlo quântico para a energia total de gases de elétrons homogêneos interagentes [70-77]. Entretanto, a LDA só é válida para sistemas onde a densidade não varia muito, comportando-se de forma similar a um gás de elétrons homogêneo. De qualquer forma, a principal diferença de uma molécula para um gás de elétrons, é que a densidade varia ao longo do espaço, e para corrigir esse problema da LDA, surgiu a aproximação do gradiente generalizado (GGA - *generalized gradient approximations*) [78].

Basicamente, o termo de troca e correlação, na GGA, é expresso em termos do gradiente da densidade de carga total, ou seja, através das conhecidas expansões generalizadas em termos de gradiente (GGA), as quais adicionam um pouco de variação na densidade [78]. Portanto, seja F_{LDA} , o funcional de troca e correlação LDA, a expansão do gradiente generalizado F_{GGA} pode ser representado da seguinte forma:

$$F_{GGA} = F_{LDA}(1 + \mu s^2 + \text{ordens maiores}) \quad (19)$$

ou seja, a aproximação do gradiente generalizado é uma espécie de expansão em séries de Taylor do gradiente, onde o termo “ordens maiores” da equação acima indica que a expressão pode ser escrita com termos de ordens maiores, e “s” representa o gradiente da densidade normalizado pela magnitude absoluta da densidade, o qual pode ser escrito da seguinte forma:

$$s = A \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (20)$$

onde, “A” é a constante de normalização. Portanto, é possível construir o funcional de troca e correlação GGA de várias formas, e a maioria desses funcionais são construídos adicionando um termo de correção, através do gradiente, ao funcional LDA, como representado pela equação abaixo:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] + \Delta\varepsilon_{xc} \left[\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)} \right] \quad (21)$$

Atualmente, os funcionais GGA's mais usados são o PBE, proposto em 1996 por Perdew Becke e Ernzerhof [78], e o BLYP, que combina o funcional de troca de Becke [79] com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr [80].

Uma outra metodologia utilizada nos cálculos baseados na teoria do funcional da densidade, é o método do pseudopotencial [81], o qual é introduzido com o objetivo de simplificar os cálculos da estrutura eletrônica, visto que ele consiste em substituir os elétrons do caroço e do forte potencial iônico por um pseudopotencial que atua em pseudofunções de onda da valência. As funções de onda dos elétrons de valência devem oscilar fortemente na região do caroço, a fim de manter a ortogonalidade com as funções de onda dos elétrons dessa região. Sendo assim, torna-se custoso uma representação das funções de onda de valência nessa região por ondas planas, pois muitas dessas são necessárias para uma representação adequada das funções de onda na região de caroço. Com o método dos pseudopotenciais, tornou-se possível, na prática, a representação por ondas planas. Isto justifica a substituição do forte potencial coulombiano por um potencial mais suave, o pseudopotencial, e a substituição das funções de onda de valência por uma pseudofunção de onda suave e sem nodos, igual à função de onda dos elétrons de valência além de um dado raio de corte. Com isso, o número de ondas planas necessárias para a representação da pseudofunção de onda é menor que o necessário para representar a função de onda de valência, o que reduz o tempo computacional.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Realizar um estudo teórico, com base na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), sobre a adsorção de FeCl_3 e CrO_3 nas superfícies externa e interna dos nanotubos *zigzag* (10,0) de InN e GaP, a fim de melhorar as propriedades eletrônicas destes materiais, potencializando assim a aplicação deles em novos dispositivos eletrônicos.

3.2 Objetivos Específicos

- ✓ Efetuar a adsorção dos compostos FeCl_3 e CrO_3 em diferentes configurações nas superfícies externa e interna dos nanotubos de InN e GaP;
- ✓ Determinar a estabilidade energética e as propriedades eletrônicas de cada sistema;
- ✓ Calcular as energias de adsorção, distribuição de cargas e as energias dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) de cada sistema estudado;

4. METODOLOGIA

O estudo teórico foi realizado via cálculos de primeiros princípios, baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). E através desta metodologia otimizou-se as geometrias de cada uma das estruturas estudadas, calculou-se as energias de adsorção, distribuição de cargas e a diferença de energia dos orbitais de fronteira para cada um dos sistemas estudados, os quais incluem tanto os nanotubos *zigzag* (10,0) de InN e GaP puros, quanto estes nanotubos interagindo com os compostos FeCl₃ e CrO₃. Todos os cálculos foram realizados utilizando programa computacional SIESTA [82].

4.1 Procedimento Computacional

Os cálculos empregados, neste trabalho, foram baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), utilizando uma base dupla-zeta + polarização (DZP) para representar a valência da função de onda. Aproximação do gradiente generalizado (GGA) foi usada para descrever o termo de troca e correlação, parametrizado por Perdew-Burke-Ernzerhof [78]. O pseudopotencial de Troullier-Martins foi usado para descrever a interação entre os elétrons do caroço e valência [81]. Além disso, também foi utilizado o método da supercélula para a condição periódica de contorno, e um raio de cutoff de 300 Ry para representar a densidade de carga. A zona de Brillouin foi representada por 18 pontos k's ao longo da direção Γ -X na forma proposta por Monkhorst-Pack [83]. Os átomos envolvidos foram completamente relaxados até que a força sobre cada coordenada atômica fosse menor que 0,05 eV/Å.

O estudo da adsorção dos compostos FeCl₃ e CrO₃ na superfície dos nanotubos (10,0) InN e GaP foi feito em diferentes configurações, tais como:

1. O átomo de Fe (Cr) sobre o átomo de In (Ga).
2. O átomo de Fe (Cr) sobre o átomo de N (P).
3. O átomo de Cl (O) sobre o átomo de N (P).
4. O átomo de Cl (O) sobre o átomo de In (Ga).
5. Composto no centro do hexágono.

6. Composto centralizado dentro do nanotubo, paralelo ao eixo do nanotubo.
7. Composto centralizado dentro do nanotubo, perpendicular ao eixo do nanotubo.
8. Composto dentro do nanotubo próximo às paredes do nanotubo.

Sendo que, a distância do centro de cada composto ao centro da sua imagem replicada era de 12,91 Å no nanotubo de InN, e 13,81 Å no nanotubo de GaP. Além disso, a estabilidade energética das configurações consideradas foi determinada através da energia de adsorção (E_{ads}), definida pela expressão [14]:

$$E_{ads} = E_{T[tubo + C]} - E_{T[tubo]} - E_{T[C]} \quad (22)$$

onde, $E_{T[tubo + C]}$ representa a energia total do sistema formado pelo nanotubo interagindo com o composto, $E_{T[tubo]}$ é a energia total do nanotubo puro e $E_{T[C]}$ é a energia total do composto isolado. Apenas as configurações mais estáveis de cada sistema foram analisadas e discutidas. Entretanto, as configurações de estabilidade intermediária que ocorreram no nanotubo de InN e no nanotubo de GaP foram colocadas nos Apêndices A e B, respectivamente.

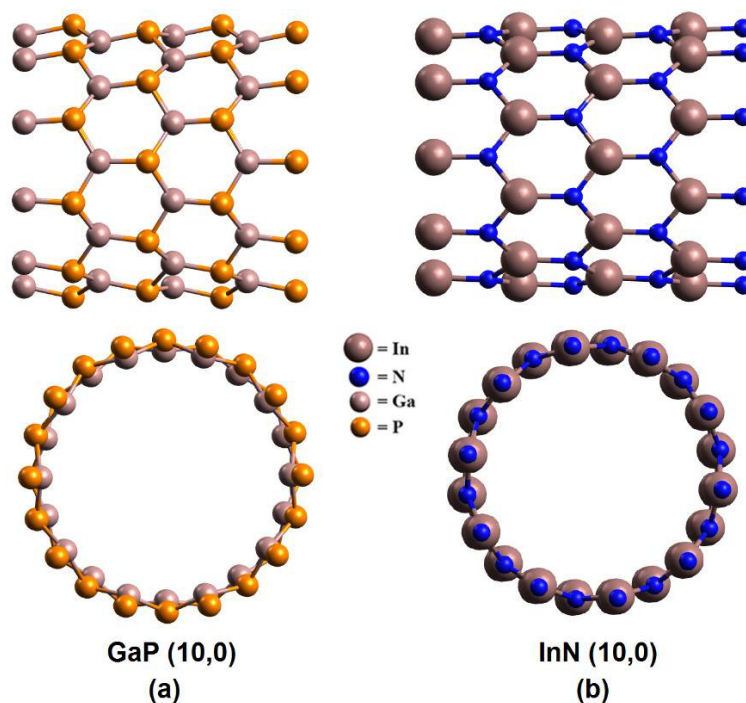
As propriedades eletrônicas foram analisadas através da densidade de estados projetada (PDOS), e para esclarecer algumas situações conflitantes, onde a PDOS dos sistemas deixava dúvidas quanto ao caráter destas propriedades, foi plotado a estrutura de bandas eletrônica. A transferência de carga e o momento magnético total para cada sistema foi calculado através da população de Mulliken, e o *band-gap* foi medido através da estrutura de bandas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Nanotubos de GaP e InN puros

Após a otimização estrutural dos sistemas considerados, foi analisado as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas. Inicialmente, ambos os nanotubos (10,0) de InN e GaP puros foram otimizados a fim de verificar se a abordagem adotada estava em concordância com a literatura. As Figuras 4 (a) e (b) mostram as estruturas relaxadas dos nanotubos de GaP e InN, respectivamente. A geometria do nanotubo de GaP puro possui uma peculiaridade, ele apresenta uma pequena deformação chamada de *buckling*. Esta deformação ocorre quando os átomos mais eletronegativos (átomos de P) se movem radialmente para fora enquanto que os átomos mais eletropositivos (átomos de Ga) são deslocados para dentro do nanotubo [63], como mostrado na Figura 4 (a).

Figura 4: Geometrias otimizadas para (a) o nanotubo de GaP puro e (b) o nanotubo de InN puro. Na parte superior tem-se os nanotubos vistos lateralmente, e na inferior tem-se os nanotubos vistos de frente.



Por definição, o *buckling* (β) pode ser calculado através da seguinte expressão [64]:

$$\beta = \frac{r_1 - r_2}{2} \quad (23)$$

onde, r_1 e r_2 representam os raios dos cilindros formados pelo átomo mais eletronegativo e pelo átomo mais eletropositivo do nanotubo, respectivamente. Se o valor de β for próximo de zero, os átomos estão situados praticamente na superfície cilíndrica do nanotubo, enquanto que o valor diferente de zero indica que o nanotubo consiste de duas superfícies cilíndricas com os átomos mais eletronegativos na superfície mais externa [84].

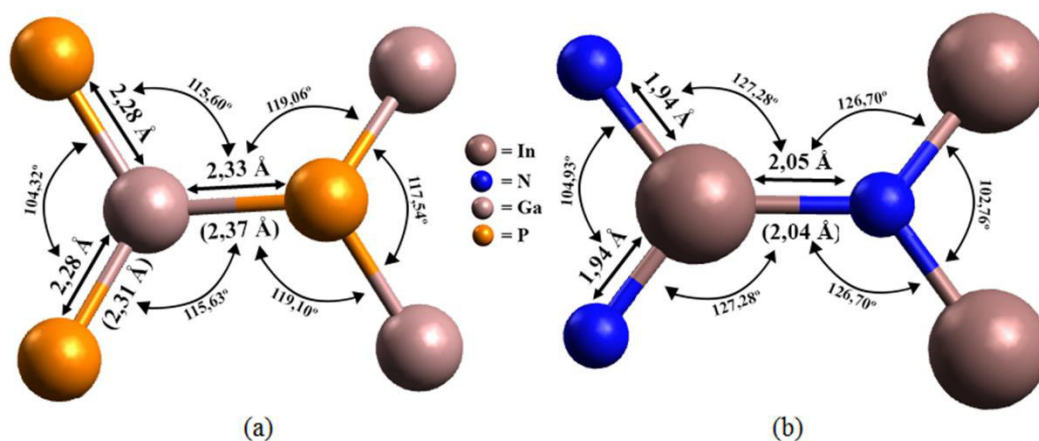
Para o nanotubo de GaP, o *buckling* calculado foi da ordem de 0,48 Å, valor igual ao obtido no estudo teórico de Kamal e colaboradores [64] com nanotubos de GaP (10,0). Portanto, os átomos de P e Ga encontram-se afastados a 0,48 Å da superfície cilíndrica do nanotubo, caso ele não possuísse *buckling*. É importante ressaltar que, a fase cristalina mais estável para o GaP é a *zinblende* [46], onde cada átomo da rede cristalina possui 4 primeiro-vizinhos localizados de forma simétrica, obedecendo a uma geometria tetraédrica de uma hibridização sp^3 [85]. Portanto, a folha hexagonal deste material não é plana devido a essa característica, e esta pode ser considerada também uma das justificativas da ocorrência do *buckling* neste material. Além disso, os nanotubos de GaP sintetizados por Wu e colaboradores [11] foram reportados como possuindo uma estrutura do tipo *zinblende*, o que reforça a presença do *buckling* bastante acentuado encontrado para este material, através dos cálculos realizados neste trabalho.

A geometria do nanotubo de InN não apresenta nenhuma deformação estrutural aparente, como é possível observar na Figura 4 (b). Entretanto, de acordo com Qian e colaboradores [61], o nanotubo de InN pode apresentar um pequeno *buckling* dependendo do diâmetro que ele possua, contudo não é uma deformação muito visível quanto a que ocorre no nanotubo de GaP. O nanotubo de InN (10,0) estudado apresentou um pequeno *buckling*, o qual foi calculado através da equação (23) e vale 0,08 Å, o qual está muito próximo do valor encontrado na literatura de 0,09 a 0,10 Å [61]. Portanto, ainda que não seja muito perceptível mas os átomos de N estão ligeiramente mais afastados que os átomos de In, ou seja, eles não estão alinhados, formando apenas uma única superfície cilíndrica no nanotubo.

A origem do *buckling* em cada um dos nanotubos estudados advém de causas distintas. De acordo com Srivastava e colaboradores [63], o *buckling* é o resultado da hibridização distinta de dois átomos diferentes em uma folha

hexagonal curvada. Em outras palavras, são dois efeitos que originam o *buckling*, o primeiro é o efeito da curvatura da rede cristalina imposta pelo “enrolamento” da folha hexagonal ao longo do diâmetro do nanotubo. E o segundo efeito é a mistura de hibridizações que alguns nanotubos possuem. De acordo com Kamal e colaboradores [64], o nanotubo de GaP possui uma mistura de hibridizações sp^2 e sp^3 , a qual provoca o *buckling*. É possível observar claramente através da Figura 5 (a) que os ângulos das ligações no nanotubo de GaP encontram-se entre os ângulos de uma hibridização sp^2 e sp^3 . Entretanto, o nanotubo de InN possui apenas a hibridização sp^2 , em suas ligações, portanto, o *buckling* neste nanotubo deve-se exclusivamente ao efeito da curvatura da rede cristalina. Este efeito ocorre em qualquer nanotubo e resulta em um desalinhamento dos orbitais dos átomos que compõem o nanotubo, o que produz tensões locais que aumentam a reatividade e modificam os ângulos e os comprimentos das ligações, os quais podem ser visualizados na Figura 5 (b), onde, ao contrário do nanotubo de GaP, os ângulos de ligação são característicos de uma hibridização sp^2 ligeiramente deformada.

Figura 5: Esquema estrutural dos (a) nanotubo de GaP e (b) nanotubo de InN, enfatizando os ângulos das ligações e as distâncias das ligações diagonais e das paralelas à direção do comprimento do nanotubo. Valores entre parênteses representam os valores encontrados na literatura.



Ainda na Figura 5, é possível observar que existem dois tipos de ligações diferentes em ambos os nanotubos. As ligações paralelas à direção do comprimento são mais longas, medindo 2,05 Å e 2,33 Å para o nanotubo de InN e GaP, respectivamente, enquanto que as diagonais são mais curtas e medem 1,94 Å no nanotubo de InN e 2,28 Å no nanotubo de GaP. O comprimento das ligações In-N

obtidas para o nanotubo de InN estão em boa concordância com a literatura, a qual aponta que a distância média entre as ligações In-N nos nanotubos de InN vale 2,04 Å [86]. Do mesmo modo, na Figura 5 (b), os valores das distâncias das ligações Ga-P também estão em boa concordância com resultados da literatura, os quais apontam que as ligações Ga-P medem 2,31 Å e 2,37 Å [64].

A variação do comprimento das ligações do nanotubo de GaP deve-se aos mesmos efeitos que originam o *buckling* deste nanotubo, os quais são o efeito da curvatura da rede cristalina que desalinha os orbitais dos átomos de Ga e P, e a mistura de hibridizações sp^2 e sp^3 . No nanotubo de InN, esta variação, também se deve ao efeito da curvatura da rede cristalina. Por outro lado, este efeito gera um pequeno desalinhamento dos orbitais sp^2 dos átomos de In e N que provoca uma ligeira “piramidalização” das ligações In-N. De acordo com Niyogi e colaboradores [87], a reatividade do nanotubo é proporcional ao ângulo de piramidalização (θ_p) das ligações, o qual pode ser calculado através da seguinte expressão [88]:

$$\theta_p = |\sigma^{\wedge}\pi - 90^\circ| \quad (24)$$

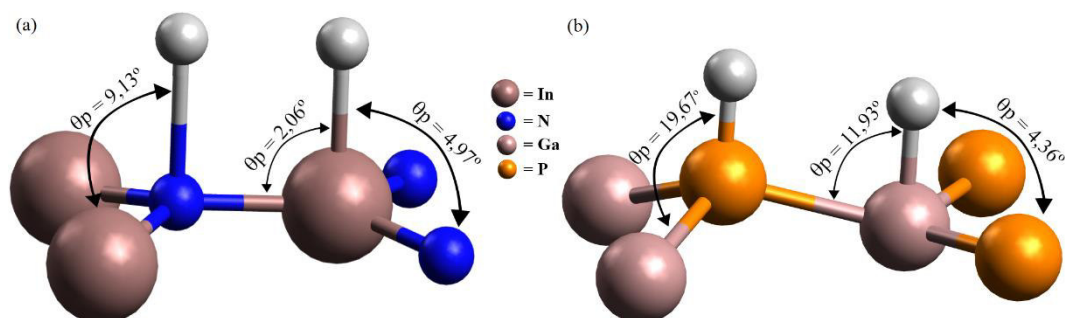
onde, $\sigma^{\wedge}\pi$ representa o ângulo entre o orbital σ e π dos átomos de In ou N. No nanotubo de carbono, o ângulo de piramidalização (θ_p) pode variar de 0° a $19,47^\circ$. Quando θ_p é igual a 0° , tem-se um sistema trigonal plano, como por exemplo, uma folha de grafeno, entretanto, quando θ_p for igual a $19,47^\circ$, tem-se um sistema tetraédrico como o diamante.

Na Figura 6 (a) estão representados os ângulos de piramidalização (θ_p) do nanotubo de InN, os quais foram calculados com o auxílio de um átomo fantasma perpendicular aos átomos de In, N, Ga e P dos nanotubos estudados, e paralelos ao diâmetro de cada nanotubo. A função dos átomos fantasmas é a de servir como um eixo que atravessa estes átomos, tornando possível a determinação dos ângulos de piramidalização (θ_p) em relação a cada ligação dos nanotubos. Sendo assim, tem-se que o θ_p calculado para o átomo de N do nanotubo de InN vale $9,13^\circ$, enquanto que para o átomo de In vale $4,98^\circ$. É importante notar que o θ_p do N é diferente do In, isto se deve ao fato que as ligações paralelas ao comprimento também são piramidalizadas em $2,06^\circ$, o qual origina o *buckling* deste nanotubo.

Ainda que as ligações Ga-P do nanotubo (10,0) de GaP sejam, naturalmente, “piramidais”, é importante avaliar como o efeito da curvatura da rede cristalina

afeta a piramidalização destas ligações. Assim, foi calculado o ângulo de piramidalização (θ_p) dos átomos do nanotubo de GaP, como mostra a Figura 6 (b). O θ_p calculado para os átomos de P e Ga foram da ordem de 19,67° e 4,36°, respectivamente, para as ligações diagonais. E para a ligação paralela ao comprimento do nanotubo, o θ_p foi da ordem de 11,93°.

Figura 6: Esquema estrutural dos nanotubos (a) de InN e (b) de GaP, com ênfase nos ângulos de piramidalização (θ_p) medidos através de um átomo fantasma.

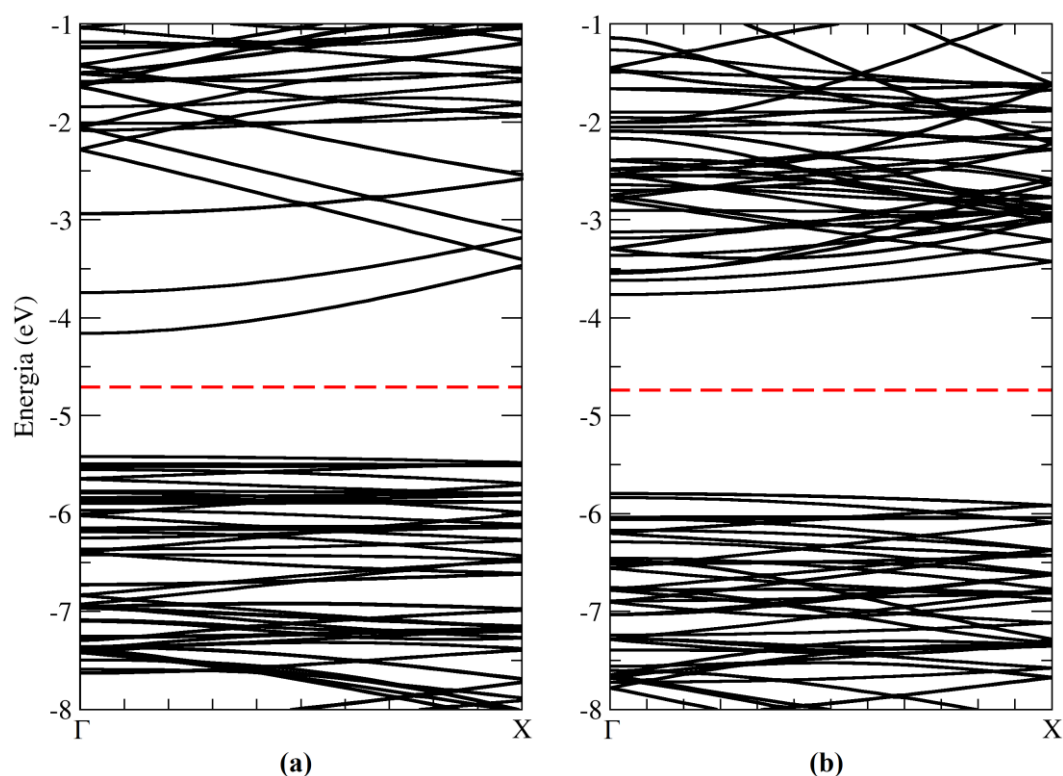


Também foi verificado se as propriedades eletrônicas dos nanotubos InN e GaP puros, estavam sendo reproduzidas conforme a literatura. A estrutura de bandas dos nanotubos de InN e GaP puro estão ilustradas nas Figuras 7 (a) e (b), respectivamente. Nas estruturas de banda é possível observar que ambos os nanotubos são semicondutores com gap direto, o qual é calculado como a diferença de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, o qual vale 1,26 eV para o nanotubo de InN e 2,01 eV para o nanotubo GaP.

De acordo com a literatura, o *band-gap* do nanotubo de InN varia de 0,8 eV a 1,05 eV [60;61], enquanto que para o nanotubo de GaP, o *band-gap* varia de 2,02 eV a 2,20 eV [11;63], sendo que o valor experimental é de 2,14 eV [11], enquanto que o valor teórico para o nanotubo (10,0) de GaP vale 2,02 eV [63], logo, pode-se afirmar que o valor obtido para o nanotubo (10,0) de GaP está em boa concordância com os resultados encontrados na literatura, diferente do valor encontrado para o nanotubo de InN. Para resolver este problema, realizou-se um novo cálculo, mas desta vez, levando em consideração os efeitos relativísticos para o átomo de In, e como resultado, obteve-se um *band-gap* de 1,03 eV, o qual encontra-se dentro do intervalo encontrado na literatura [61]. Portanto, a correção relativística para o átomo de In é essencial para uma melhor reprodução das propriedades do nanotubo de InN.

Além disso, é importante notar que o GaP na sua forma cristalina apresenta gap indireto de 2,26 eV [47], enquanto que na forma tubular apresenta gap direto. Esta característica de ambos os nanotubos possuírem gap direto tornam estes materiais promissores, pois para aplicações em dispositivos eletrônicos, é muito mais interessante que o semicondutor apresente gap direto do que indireto.

Figura 7: Estrutura de bandas para os nanotubos puros de (a) InN e (b) GaP. A linha vermelha tracejada representa o nível de Fermi.



5.2 Nanotubos de InN interagindo com os compostos FeCl_3 e CrO_3

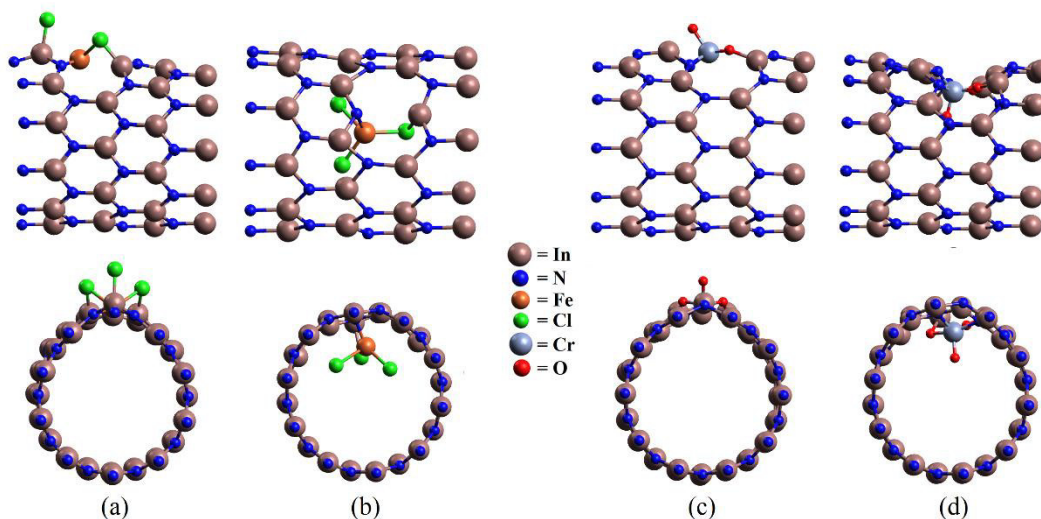
5.2.1 Propriedades estruturais e energéticas

Após a otimização da geometria das configurações iniciais onde os compostos FeCl_3 e CrO_3 foram colocadas tanto internamente quanto na superfície externa do nanotubo de InN, obteve-se várias geometrias, sendo que as configurações mais estáveis para cada caso estão representadas na Figura 8.

A estrutura representada na Figura 8 (a) ocorreu apenas quando o átomo de Fe foi colocado sobre o átomo de In. A estrutura representada na Figura 8 (b) só ocorreu quando o FeCl_3 foi colocado dentro do nanotubo próximo às paredes. A

estrutura da Figura 8 (c) ocorreu apenas quando o CrO_3 foi colocado no centro do hexágono. A estrutura da Figura 8 (d) ocorreu em todas as configurações, onde o CrO_3 foi colocado dentro do nanotubo.

Figura 8: Estruturas otimizadas para as configurações mais estáveis do nanotubo de InN zigzag (10,0) interagindo com o composto FeCl_3 (a) externamente, (b) internamente, e com o composto CrO_3 (c) externamente e (d) internamente também.



A estabilidade energética para cada sistema foi determinada através da energia de ligação entre o composto e o nanotubo, a qual, na realidade, representa a energia de adsorção. A Tabela 1 contém todas as energias de adsorção, em Elétron-Volts (eV) e Quilojoules por mol (kJ/mol), para todas as configurações da Figura 8, sendo que os valores entre parênteses são os valores sem a correção relativística, e os fora dos parênteses, os com a correção relativística. Como as tendências das energias de adsorção permaneceram as mesmas tanto nos cálculos sem correção relativística quanto nos com a correção relativística, apenas os valores relativísticos serão utilizados nas discussões, visto que eles descrevem melhor as propriedades dos nanotubos de InN.

Através da análise destes dados, foi possível estabelecer um comparativo sobre cada sistema, pois quanto mais negativo for o valor da energia, mais estável o sistema será. No composto de FeCl_3 , a configuração mais estável ocorre quando o FeCl_3 se adsorve na superfície do nanotubo (Figura 8 (a)), enquanto que para o composto de CrO_3 , a configuração mais estável é aquela em que o CrO_3 se adsorve internamente ao nanotubo (Figura 8 (d)). Além disso, ao analisar o módulo dos valores da energia de adsorção, verifica-se que todos são maiores que 1 eV, o que

de acordo com Kurt e colaboradores [93] indica que a interação ocorre por meio de um processo de adsorção química, também chamado de quimissorção.

Tabela 1: Energias de adsorção em Elétron-Volts (eV) e Quilojoules por mol (kJ/mol) para todas as configurações da Figura 8. Entre parênteses, estão os valores sem a correção relativística.

Configuração	Energia de adsorção (eV)	Energia de adsorção (kJ/mol)
Nanotubo InN + FeCl₃ externo	-6,24 (-4,83)	-602,07 (-466,02)
Nanotubo InN + FeCl₃ interno	-4,11 (-3,50)	-396,55 (-337,70)
Nanotubo InN + CrO₃ externo	-12,87 (-11,24)	-1241,77 (-1084,49)
Nanotubo InN + CrO₃ interno	-14,16 (-12,41)	-1366,23 (-1197,38)

É importante destacar que o módulo dos valores da energia de adsorção para os sistemas com CrO₃ são mais elevados, isso se deve tanto ao fato de ocorrer uma deformação estrutural mais acentuada quanto à formação de várias ligações nestes sistemas. Além disso, para uma melhor visualização de todas estas estruturas, com CrO₃ e FeCl₃, foi elaborado um esquema estrutural para cada sistema, representado pela Figura 9, onde é possível observar as ligações em torno do composto, em cada caso, e os valores das distâncias destas ligações encontram-se na Tabela 2.

De acordo com a Tabela 2, em todas as estruturas, algumas ligações In-N, próximas da região onde ambos os compostos se adsorveram, foram deformadas e ficaram, em sua maioria, menores do que no nanotubo puro (1,94 Å e 2,05 Å). É interessante notar que em todas as configurações, há ruptura de uma ou mais ligações In-N nos átomos de N que se ligam aos compostos. Essa ruptura não é tão visível na estrutura da Figura 9 (b), por esse motivo que a última ligação In-N desta estrutura na Tabela 3 vale 3,48 Å, a qual representa apenas a distância interatômica entre esses átomos, que foi colocada apenas para melhorar o entendimento do que ocorreu no nanotubo após a interação do FeCl₃. E a razão pela qual esta distância não representa uma ligação química, é que o valor dela é maior que a soma dos raios de Van der Waals do In e N, os quais são equivalentes a 1,96 Å e 1,5 Å [89; 91], respectivamente, logo, a soma será igual a 3,46 Å.

Na estrutura da Figura 9 (a) houve a ruptura de uma ligação Fe-Cl 1-4 do composto, a qual mede 3,27 Å, enquanto que as demais valem 2,52 e 2,56 Å. Como

os raios de Van der Waals para o Fe e Cl são 1,65 e 1,70 Å [89], respectivamente, logo a soma dos seus raios será 3,35 Å. Em razão da distância interatômica Fe-Cl 1-4 estar bem próxima da soma dos raios de Van der Waals, logo não há mais sobreposição entre os átomos 1 e 4 da Figura 9 (a).

Figura 9: Esquema estrutural em torno da posição de cada composto, adsorvido no nanotubo, para as configurações mais estáveis do nanotubo de InN interagindo com o FeCl₃ (a) externamente, (b) internamente, e com o CrO₃ (c) externamente e (d) internamente.

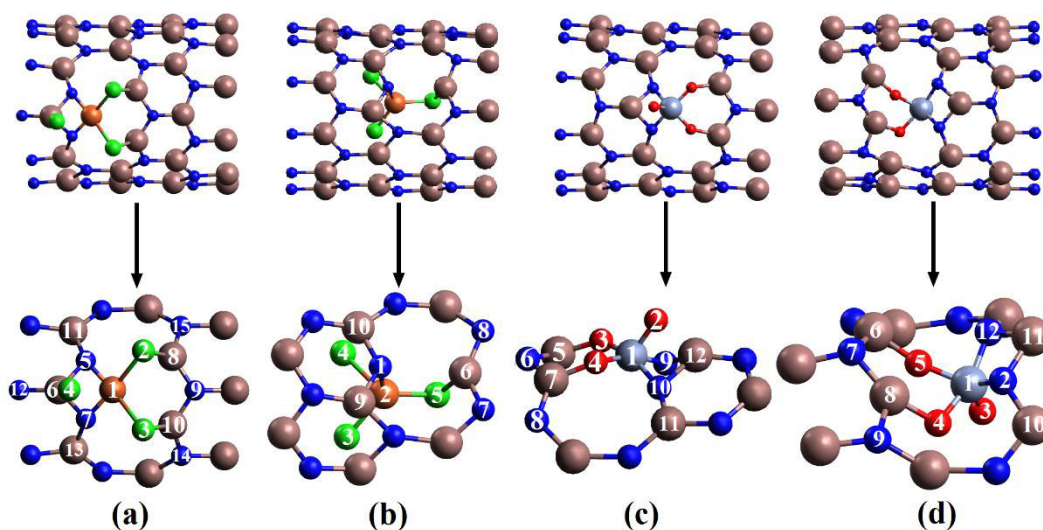


Tabela 2: Distâncias das Ligações mais relevantes de cada estrutura da Figura 9.

ESTRUTURA	LIGAÇÃO	DISTÂNCIA
Figura 9(a)	Fe-N: 1-5 e 1-7	1,81 Å (Ambas)
Figura 9(a)	Fe-Cl: 1-2, 1-3 e 1-4	2,52, 2,56 e 3,28 Å
Figura 9(a)	In-Cl: 2-8, 3-10 e 4-6	2,21, 2,21 e 2,20 Å
Figura 9(a)	In-N: 6-5, 6-12, 6-7, 8-9, 8-15, 10-9, 10-14, 11-5 e 13-7	1,95, 1,96, 1,85, 1,84, 1,87, 1,84, 1,87, 1,88 e 1,88 Å
Figura 9(b)	Fe-N: 1-2	1,87 Å
Figura 9(b)	Fe-Cl: 2-3, 2-4 e 2-5	2,37, 2,65 e 2,39 Å
Figura 9(b)	In-Cl: 5-6	2,32 Å
Figura 9(b)	In-N: 6-7, 6-8, 1-9, 1-10 e 1-6	1,85, 1,85, 1,89, 1,89 e 3,48 Å
Figura 9(c)	Cr-N: 1-9 e 1-10	1,86 e 1,85 Å
Figura 9(c)	Cr-O: 1-2, 1-3 e 1-4	1,70, 1,76 e 1,76 Å
Figura 9(c)	In-O: 5-3 e 7-4	1,78 Å (Ambas)
Figura 9(c)	In-N: 5-6, 7-6, 7-8, 11-10, 12-9 e 12-10	1,84, 1,84, 1,87, 1,83, 1,94 e 1,96 Å
Figura 9(d)	Cr-N: 1-2 e 1-12	1,81 e 1,90 Å
Figura 9(d)	Cr-O: 1-3, 1-4 e 1-5	1,62, 1,85 e 1,80 Å
Figura 9(d)	In-O: 6-5 e 8-4	1,80 e 1,88 Å
Figura 9(d)	In-N: 6-7, 7-8, 8-9, 2-10, 2-11, 11-12, 2-8 e 6-12	1,84, 1,90, 1,87, 1,88, 1,87, 1,86, 3,74 e 3,76 Å

É possível observar também que, em todos os casos, houve a formação de uma ligação entre o átomo central do composto (Fe ou Cr) e o átomo mais eletronegativo do nanotubo (N), e de acordo com a Tabela 2, esta ligação para as estruturas da Figura 9 (a) e (b) valem 1,81 Å e 1,87 Å, e isto implica dizer que a ligação Fe-N é maior quando o FeCl₃ se adsorve na parte interna do nanotubo. O mesmo não tem como se afirmar para as estruturas com o composto CrO₃ visto que, as ligações Cr-N medem 1,85 e 1,86 Å na Figura 9 (c), enquanto que na Figura 9 (d) medem 1,81 e 1,90 Å. Entretanto, é interessante notar que a estrutura da Figura 9 (c) é uma configuração espelhada da Figura 9 (d), ou seja, quando a molécula foi adsorvida internamente, ela adquiriu a mesma configuração de quando ela se adsorveu externamente, porém, invertida.

Além disso, comparando-se os valores das distâncias das ligações Fe-N, Cr-N, In-Cl e In-O encontradas neste trabalho, com resultados existentes na literatura, tem-se que, muitos destes valores estão próximos de vários resultados experimentais, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3: Comparativo entre os comprimentos das ligações obtidos e os resultados existentes na literatura.

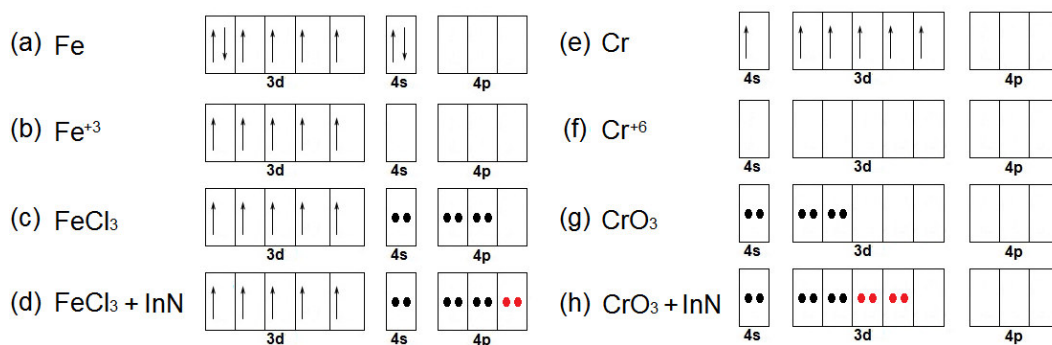
Ligação	Distância Encontrada	Literatura
Fe-N	1,81 e 1,87 Å	1,87 a 1,89 Å (Coordenada) [92]
Cr-N	1,81, 1,85, 1,86 e 1,90 Å	1,81 a 1,89 Å (Simples) [93]
In-Cl	2,20, 2,21 e 2,32 Å	2,26 a 2,27 Å (Simples) 2,47 Å (Ligação da Ponte In ₂ Cl ₆) [94]
In-O	1,78, 1,80 e 1,88 Å	1,78 e 1,81 Å (Simples) [95]

É importante notar que, de acordo com a Tabela 3, os valores dos comprimentos das ligações Fe-N (estruturas das Figuras 9 (a) e (b)) e das ligações Cr-N (Figura 9 (c) e (d)) estão bem próximos de uma ligação coordenada e simples, respectivamente [92; 93]. Isto pode ser explicado de forma simplificada através da Teoria da Ligação de Valência (TLV), e para isso tem-se a Figura 10, a qual ilustra a distribuição eletrônica da camada de valência do Fe e Cr nos compostos FeCl₃ e CrO₃, antes e depois de interagir com o nanotubo.

Nas Figuras 10 (a) e (e) estão representadas as distribuições eletrônicas da camada de valência, até o orbital 4p, dos átomos Fe e Cr, respectivamente, no estado

fundamental. Na Figura 10 (b), é possível visualizar que o Fe possui estado de oxidação +3, portanto a sua valência será $3d^5$, enquanto que a Figura 10 (f) mostra que o Cr possui estado de oxidação igual a +6, logo a valência dele será $4s^0 3d^0$. De acordo com a Teoria do Orbital Molecular (TOM), o Cl^- é um ligante σ doador, podendo também ser π [96], e em razão disso, não consegue emparelhar os elétrons do orbital 3d. Logo, os 3 Cl^- do composto irão ocupar os orbitais 4s e 4p vazios do Fe^{+3} , como ilustra a Figura 10 (c), o que origina uma hibridização do tipo sp^2 , a qual possui geometria trigonal planar. Enquanto que, no caso do Cr^{+6} , como todos os orbitais de valência estão vazios, o ligante O^{2-} ocupará os orbitais 4s e 3d, originando a hibridização sd^2 , ilustrada pela Figura 10 (g), que possui geometria trigonal planar. Além disso, é possível observar que tanto o Fe^{+3} quanto o Cr^{+6} nos compostos $FeCl_3$ e CrO_3 , respectivamente, possuem orbitais vazios, como mostram as Figuras 10 (c) e (g), logo o orbital 4p vazio do Fe^{+3} receberá os elétrons do átomo N do nanotubo de InN (Figura 10 (d)), o que origina uma geometria tetraédrica. E do mesmo modo, dois orbitais 3d vazios do Cr^{+6} irão receber os elétrons de dois átomos N (Figura 10 (h)), o que origina uma geometria piramidal quadrática.

Figura 10: Distribuição eletrônica do Fe (Cr) no composto $FeCl_3$ (CrO_3) puro e quando adsorvido no nanotubo.

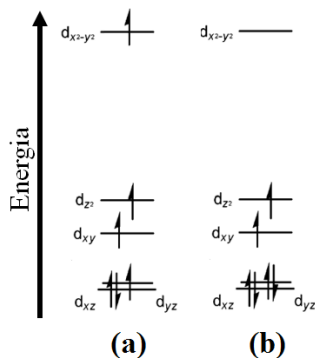


Entretanto, a geometria tetraédrica é distorcida na estrutura da Figura 9 (b), devido a repulsões eletrônicas entre os átomos de Cl e a nuvem eletrônica da parte interna do nanotubo. A geometria piramidal quadrática, visualizada nas Figuras 9 (c) e (d), também estão distorcidas, devido às ligações entre os átomos O do CrO_3 e In do nanotubo.

Apesar disso, o esquema da Figura 10 não pode ser aplicado para a estrutura da Figura 9 (a), visto que se trata de uma geometria quadrado-planar. Esta não é uma geometria comum em complexos de Fe, e geralmente ocorre com os ligantes:

porfirina, ftalocianina e salicilaldimato [97]. Além disso, como houve a ruptura de uma ligação Fe-Cl, o estado de oxidação do Fe diminuiu para +2, portanto, trata-se de um campo ligante d^6 quadrado planar, o qual está representado na Figura 11.

Figura 11: Esquema da separação do campo ligante dos orbitais d para complexos quadrado-planares d^6 .

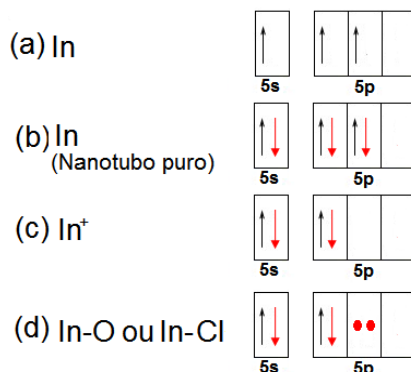


Fonte: Adaptado de Askevold, 2014 [99].

Na Figura 11 (a), temos o esquema para a configuração eletrônica do Fe(II) spin alto, entretanto, os grupos N-R (ou nitretos N^{-3}) são grupos π doadores [98], portanto, eles tendem a emparelhar os elétrons dos orbitais d de mais alta energia nos orbitais d de mais baixa energia, o que origina a configuração eletrônica da Figura 11 (b), a qual representa a distribuição eletrônica no Fe deste sistema.

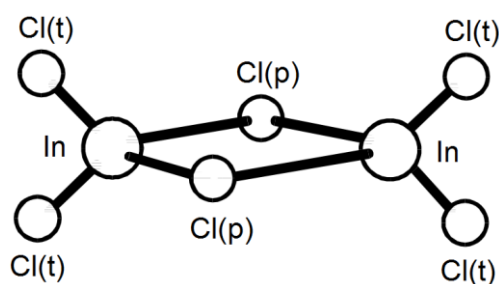
Ainda na Tabela 3, é possível analisar que o comprimento das ligações In-Cl e In-O também estão bem próximos dos valores encontrados na literatura. A formação destas ligações pode ser entendida, de forma bem simplificada, também utilizando a TLV (Teoria da Ligação de Valência). E para isso, tem-se na Figura 12 (a), a distribuição eletrônica para o átomo de In no estado fundamental, enquanto que a Figura 12 (b) ilustra a distribuição eletrônica do In, no nanotubo de InN. Nota-se que o In faz 3 ligações com 3 átomos de N vizinhos para completar a sua valência, e quando há a ruptura da ligação In-N, após o N interagir com o Cr ou Fe do composto, o N, por ser mais eletronegativo, puxa o par de elétrons da ligação para restaurar o seu par de elétrons desemparelhado, deixando o In deficiente de elétrons (In^+), cuja distribuição eletrônica está representada na Figura 12 (c). Como o In está com carga positiva, tanto o ligante O^{2-} do CrO_3 quanto o ligante Cl^- do $FeCl_3$ se aproximam do In, compartilhando um de seus pares de elétrons desemparelhados, para lhe reestabilizar, o que origina a configuração eletrônica ilustrada pela Figura 12 (d).

Figura 12: Distribuição eletrônica do In antes e depois de interagir com o FeCl_3 ou CrO_3 .



Um fato interessante é que o comprimento da ligação In-Cl no sistema com o FeCl_3 adsorvido internamente é maior que com o FeCl_3 adsorvido externamente. O Cl, no sistema com FeCl_3 adsorvido internamente, forma uma espécie de ponte entre o Fe e o In do nanotubo. Sendo assim, de acordo com Girichev e colaboradores [94], a ligação In-Cl na ponte formada no dímero In_2Cl_6 , ilustrado na Figura 13 abaixo, vale 2,47 Å, enquanto que as demais ligações In-Cl medem 2,26 a 2,27 Å. Portanto, pode-se inferir que com o FeCl_3 adsorvido internamente, há a formação de uma ponte, e por esta razão a ligação In-Cl neste sistema tende a ser maior.

Figura 13: Representação da estrutura do InCl_6 . Os átomos $\text{Cl}(p)$ representam os átomos de Cloro que formam a ponte, e os $\text{Cl}(t)$ representam os átomos de Cloro terminais.



Fonte: Adaptado de Graner, 1998 [100].

5.2.2 Propriedades eletrônicas

As propriedades eletrônicas do nanotubo de InN interagindo com ambos os compostos foram analisadas através da densidade de estados projetada (PDOS). Na Figura 14 (a) foi plotado a PDOS para o spin up e spin down do nanotubo de InN puro, para fins de comparação, enquanto que nas demais Figura 14 (b), (c), (d) e (e), foram plotadas as PDOS para as configurações mais estáveis do nanotubo de

InN interagindo com ambos os compostos. Além disso, todas as informações mais importantes destas PDOS foram organizadas na Tabela 4, para uma melhor comparação entre os dados. Os dados sem parênteses da Tabela 4 foram feitos utilizando a correção relativística para o átomo de In, enquanto que os entre parênteses foram realizados sem a correção relativística. É possível observar que a tendência se manteve nos cálculos com e sem correção relativística, apresentando pouca diferença na maioria dos sistemas, portanto foi usado apenas os dados relativísticos para as discussões a seguir, visto que estes reproduzem com mais fidedignidade as propriedades do nanotubo de InN, como dito anteriormente.

De acordo com a análise das PDOS da Figura 14, é possível afirmar que todos os sistemas são semicondutores, visto que há um intervalo entre a banda de valência (à esquerda do nível de Fermi) e a banda de condução (à direita do nível de Fermi). Nas Figuras 14 (b) e (c) é possível observar alterações significativas nas propriedades eletrônicas do sistema quando o nanotubo de InN interage com o composto FeCl_3 . A primeira alteração observada é o surgimento de novos níveis de energia, provenientes da presença do FeCl_3 , na região do gap, nas PDOS das Figuras 14 (b) e (c). Tais alterações fizeram com que o *band-gap* destes sistemas fosse reduzido para 0,63 eV (Figura 14 (b)) e 0,20 eV (Figura 14 (c)), respectivamente, de acordo com a Tabela 4.

Na PDOS do sistema com o CrO_3 adsorvido externamente (Figura 14 (d)), houve um deslocamento de um nível de energia da valência do nanotubo puro em direção à banda de condução, o que originou uma espécie de nível de defeito formado apenas com os estados de energia dos átomos que compõem o nanotubo (In e N), Este fenômeno foi o responsável pela redução do gap de energia deste sistema para 0,21 eV, como mostra a Tabela 4.

Entretanto na PDOS do sistema com o CrO_3 adsorvido internamente (Figura 14 (e)), não houve o surgimento de níveis de defeito, porém ocorreu um aumento dos níveis de energia que compõem a banda de valência, o qual reduziu o gap para 0,68 eV.

O momento magnético de todos os sistemas, listados na Tabela 4, foram calculados através da população de Mülliken. É interessante notar que o nanotubo puro assim como ambos os sistemas com CrO_3 não possuem momento magnético,

e isto pode ser facilmente explicado ao analisar as PDOS destes sistemas (Figura 14 (a), (d) e (e), respectivamente), onde é possível observar que há a mesma contribuição de spins up e down.

Figura 14: Densidade de estados projetada para as configurações mais estáveis do nanotubo de InN (a) puro, (b) interagindo com o composto FeCl_3 externamente e (c) internamente, interagindo com o composto CrO_3 (d) externamente e (e) internamente. As linhas preta, azul, vermelha e verde representam os estados dos átomos de In, N, Fe (ou Cr) e Cl (ou O), respectivamente. A linha vertical pontilhada representa o nível de Fermi.

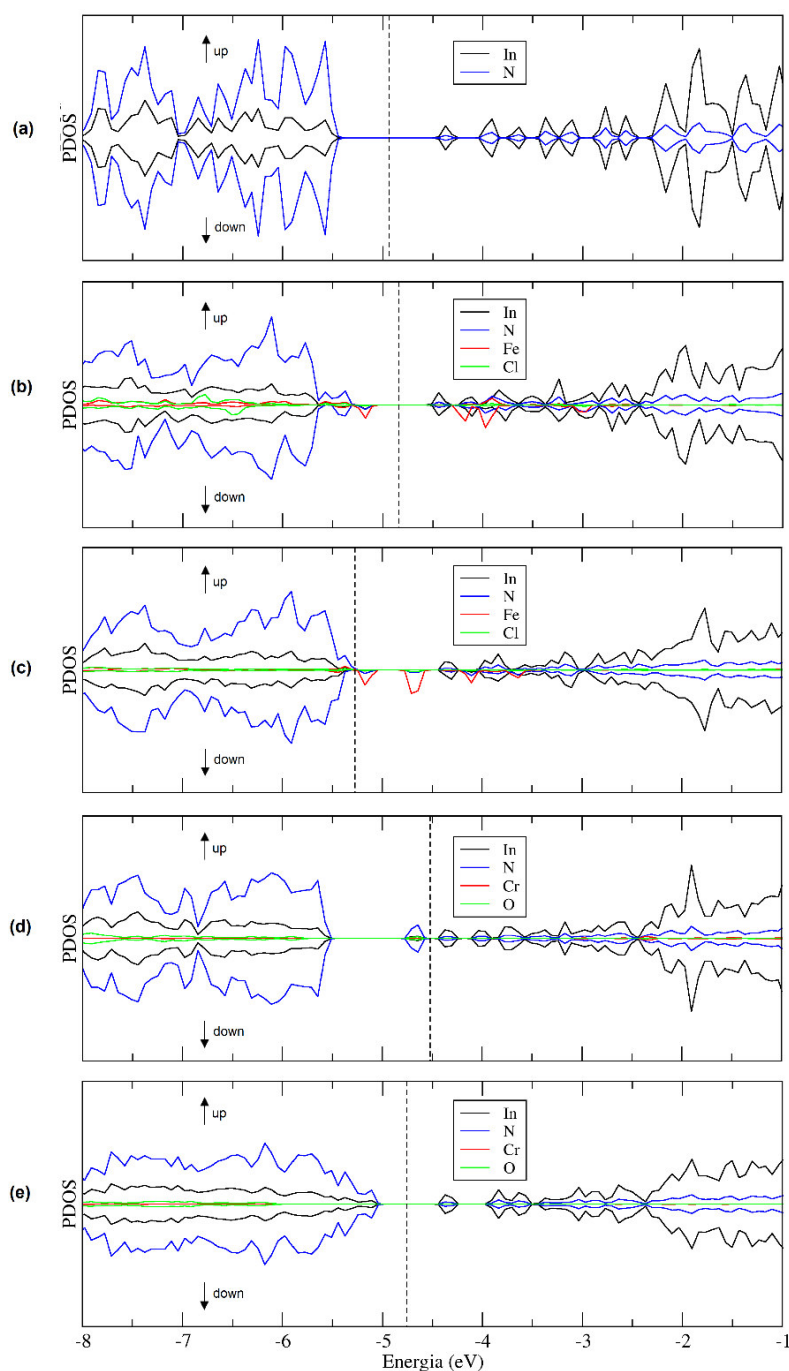


Tabela 4: Principais propriedades eletrônicas e magnéticas das PDOS da Figura 14. Entre parênteses, estão os valores sem a correção relativística.

Configuração	Band-Gap (eV)	Momento Magnético (μ_B)	Deslocamento Nível de Fermi (eV)	População de Mulliken
Nanotubo InN Puro	1,03 (1,26)	0,00 (0,00)	-	-
Nanotubo InN + FeCl₃ externo	0,63 (0,96)	3,00 (3,00)	0,10 (0,00)	-0,13 e ⁻ (-0,26 e ⁻)
Nanotubo InN + FeCl₃ interno	0,20 (0,30)	4,79 (4,91)	-0,34 (-0,52)	-0,57 e ⁻ (-0,74 e ⁻)
Nanotubo InN + CrO₃ externo	0,21 (0,31)	0,00 (0,00)	0,41 (0,44)	0,75 e ⁻ (0,68 e ⁻)
Nanotubo InN + CrO₃ interno	0,68 (0,94)	0,00 (0,00)	0,18 (0,13)	0,49 e ⁻ (0,41 e ⁻)

Em contrapartida, nos sistemas com o FeCl₃, não há a mesma contribuição de spins up e down (Figura 14 (b) e (c)), devido ao surgimento de novos níveis de energia tanto na região do gap quanto na banda de valência e condução. E é por esta razão que os sistemas com o FeCl₃ adsorvido externamente e internamente são respectivamente 3,00 μ_B e 4,79 μ_B , como mostra a Tabela 4. E se comparar estes valores com o momento magnético total calculado para o FeCl₃ isolado, que equivale a 5,00 μ_B , pode-se inferir que a magnetização dos sistemas deve-se exclusivamente à presença do composto FeCl₃.

Além disso, de acordo com o diagrama de orbitais d para complexos quadrado-planares d⁶, ilustrado na Figura 11, existem 2 elétrons desemparelhados, e portanto, o momento magnético esperado, para a estrutura do nanotubo de InN com o FeCl₃ adsorvido externamente, é de 2,83 μ_B , o qual está muito próximo do valor obtido para esta estrutura (3,00 μ_B), o que confirma a explanação dada para esta geometria.

Outra modificação observada em ambos os gráficos das PDOS, é o deslocamento do nível de Fermi em relação ao sistema puro. Na Tabela 4, os valores negativos para o deslocamento significam que o nível Fermi se deslocou em direção a banda de valência, enquanto que os valores positivos indicam que ele se deslocou para a banda de condução. Portanto, nas Figuras 14 (b) e (c) ocorreu um deslocamento de 0,10 eV e -0,34 eV, respectivamente, o que indica que na Figura 14 (c) houve uma doação de elétrons do nanotubo para o FeCl₃, enquanto que na Figura 14 (b), pode ter ocorrido o inverso. Entretanto, a análise da população

de Mülliken indica que, nestes sistemas, o nanotubo de InN doou $0,13 e^-$ e $0,57 e^-$, após a adsorção do $FeCl_3$ na sua superfície externa e interna, respectivamente, ou seja, o nanotubo atuou como uma base de Lewis. Então, apesar de que na PDOS da Figura 14 (b), o nível de Fermi ter se deslocado em direção a banda de condução, o deslocamento foi pequeno, e a população de Mülliken indica que houve uma doação do nanotubo para o $FeCl_3$.

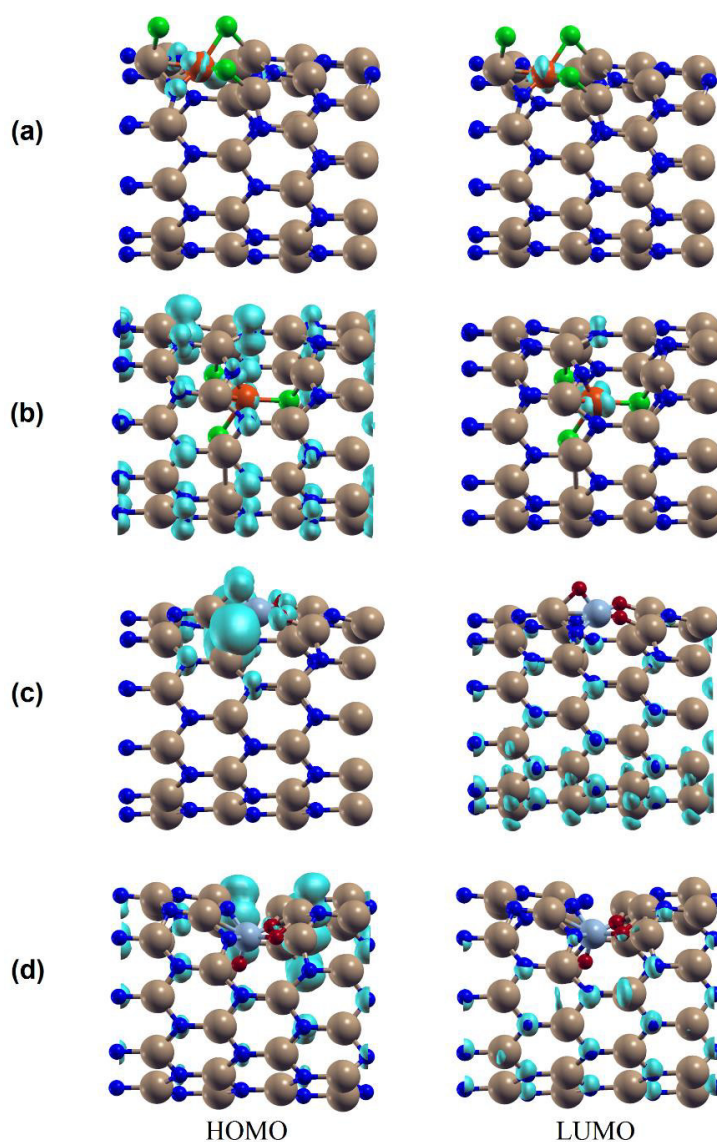
O inverso ocorre nos sistemas com CrO_3 , os quais a população de Mülliken indica que o nanotubo recebeu $0,75 e^-$ e $0,49 e^-$ do CrO_3 e houve um deslocamento do nível de Fermi em $0,41 eV$ e $0,18 eV$ em direção a banda de condução quando este foi adsorvido externamente e internamente, respectivamente, portanto pode-se afirmar que o nanotubo atua como um ácido de Lewis nestes dois sistemas.

Na Figura 15 está ilustrada a densidade de carga local dos níveis de energia que aparecem nas regiões de maior interesse das PDOS da Figura 14, sendo que na Figura 15 (a) tem-se a densidade de carga local do nanotubo de InN interagindo com $FeCl_3$ externamente, na Figura 15 (b) para o nanotubo de InN com o $FeCl_3$ internamente, na Figura 15 (c) com o CrO_3 externamente e na Figura 15 (d) com o CrO_3 internamente. Pode-se observar que a densidade de carga para o orbital molecular de mais alta energia (HOMO) de todos os sistemas (situados nas regiões entre $-5,22 a -5,08 eV$, $-5,49 a -5,30 eV$, $-5,50 a -5,31 eV$ e $-5,11 a -4,98 eV$ das PDOS das Figuras 14 (c), (d) e (e)), exceto o da Figura 15 (a), a contribuição deve-se exclusivamente aos átomos N do nanotubo. Na Figura 15 (a), o HOMO possui contribuição tanto do N do nanotubo quanto do Fe do $FeCl_3$.

O orbital molecular de mais baixa energia (LUMO) dos sistemas com $FeCl_3$, os quais correspondem aos novos níveis de energia que surgiram na região do gap (situados nas regiões entre $-4,31 a -4,19 eV$ e $-5,49 a -5,30 eV$ das PDOS das Figuras 14 (b) e (c), respectivamente), os estados pertencem unicamente aos átomos de Fe do composto na Figura 15 (a), enquanto que na Figura 15 (b) possui maior contribuição do Fe com menor contribuição dos átomos de N. Entretanto, o LUMO dos sistemas com CrO_3 (Figura 15 (c) e (d)), correspondem ao mesmo nível de energia do LUMO do nanotubo puro (situado na região entre $-4,16 a -3,91 eV$ da PDOS da Figura 14 (a)), e portanto, em ambos, para as isosuperfícies

consideradas, a contribuição deve-se tanto aos átomos N quanto aos átomos In do nanotubo.

Figura 15: Em azul-claro, isosuperfícies para a densidade de carga local dos estados do nanotubo de InN interagindo com FeCl_3 e CrO_3 . Os plots referem-se às configurações eletrônicas da Figura 14 (a) na região entre $-5,22$ eV a $-4,19$ eV (0,003 estados/Ry), da Figura 14 (b) entre $-5,49$ eV a $-4,98$ eV (0,003 estados/Ry), da Figura 14 (c) no intervalo entre $-5,50$ eV a $-3,90$ eV (0,00035 estados/Ry) e da Figura 14 (d) na região entre $-5,11$ eV a $-3,91$ (0,008 estados/Ry).



É importante notar que todos estes resultados apresentados com a análise da densidade de carga local, estão em grande concordância com os resultados obtidos na análise das PDOS destes sistemas, e confirmam que o FeCl_3 atua como um ácido de Lewis, visto que o LUMO do sistema deve-se exclusivamente à sua

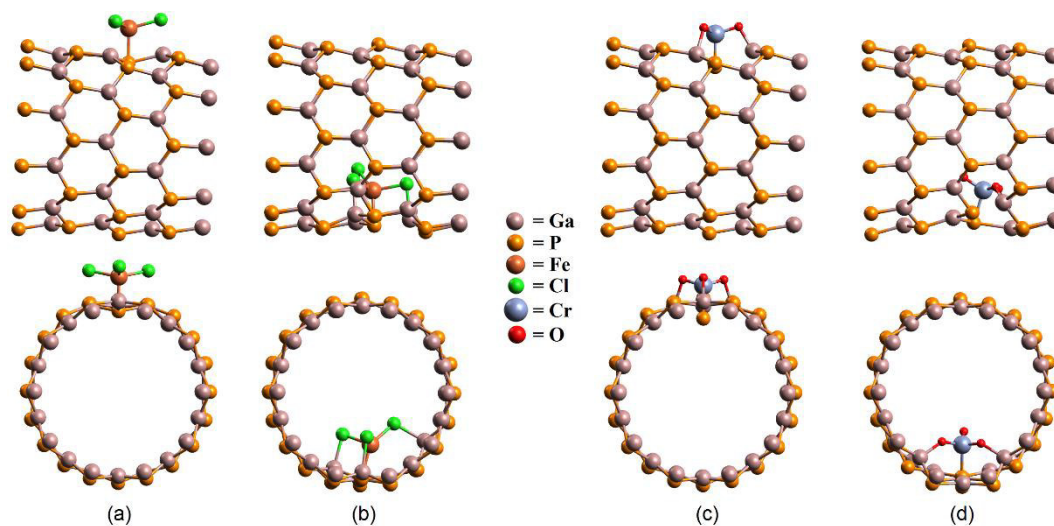
presença, enquanto que o CrO_3 atua como uma base Lewis, aumentando a densidade eletrônica do HOMO do sistema.

5.3 Nanotubos de GaP interagindo com os compostos FeCl_3 e CrO_3

5.3.1 Propriedades estruturais e energéticas

Da mesma maneira ao que foi realizado com o nanotubo de InN, após a otimização da geometria de todos os sistemas com os compostos FeCl_3 e CrO_3 interagindo com o nanotubo de GaP, foram obtidas várias configurações, sendo que algumas com estabilidade intermediária e outras sendo as mais estáveis para um determinado sistema. Na Figura 16 estão ilustradas as configurações mais estáveis obtidas para cada sistema com o nanotubo de GaP, sendo que nas Figuras 16 (a) e (b) (Figuras 16 (c) e (d)) tem-se o nanotubo de GaP com o FeCl_3 (CrO_3) adsorvido externamente e internamente, respectivamente.

Figura 16: Estruturas otimizadas para as configurações mais estáveis do nanotubo de GaP zigzag (10,0) interagindo com o composto FeCl_3 (a) externamente, (b) internamente, e com o composto CrO_3 (c) externamente e (d) internamente. Sendo que, a parte superior ilustra a visão lateral, e a parte inferior, a visão frontal de cada sistema.



As estruturas das Figuras 16 (a) e (c) ocorreram em todas as configurações com o FeCl_3 e CrO_3 na superfície externa, com exceção do FeCl_3 no centro do hexágono. Enquanto que as estruturas das Figuras 16 (b) e (d) ocorreram apenas quando o FeCl_3 e CrO_3 foram colocados dentro do nanotubo próximo às paredes.

É possível observar que em todos os casos, houve a formação de ligações entre o átomo P do nanotubo e o átomo central de cada composto (Fe ou Cr). Este comportamento já era esperado, visto que o Fe e o Cr dos compostos são átomos eletropositivos, e eles possuem uma grande tendência em se ligar ao átomo mais eletronegativo do nanotubo, que é o P.

A estabilidade de cada sistema foi analisada através da energia de adsorção entre os compostos e o nanotubo, listadas na Tabela 5, onde é possível observar que o CrO_3 adsorve-se mais fortemente ao nanotubo do que o FeCl_3 , visto que as energias de adsorção obtidas são quase o triplo das obtidas para o FeCl_3 . Além disso, as configurações mais estáveis encontradas tanto para o FeCl_3 quanto para o CrO_3 foram aquelas em que a adsorção ocorreu internamente no nanotubo de GaP, pois os valores das energias são mais negativos nestas configurações.

Tabela 5: Energias de adsorção em Elétron-Volts (eV) e Quilojoules por mol (kJ/mol) para todas as configurações da Figura 16.

Configuração	Energia de adsorção (eV)	Energia de adsorção (kJ/mol)
Nanotubo GaP + FeCl_3 externo	-2,07	-199,72
Nanotubo GaP + FeCl_3 interno	-2,64	-254,72
Nanotubo GaP + CrO_3 externo	-6,61	-637,77
Nanotubo GaP + CrO_3 interno	-6,69	-645,49

A análise das energias de adsorção também indica que em todas as configurações da Figura 16, a interação ocorreu através de um processo de adsorção química, pois o módulo dos valores da energia de adsorção são todos maiores que 1 eV [93].

Na Figura 17 apresentamos um esquema estrutural em torno da posição dos compostos, em cada configuração, destacando as ligações formadas e modificadas após a adsorção de cada composto. E como complemento à Figura 17, temos a Tabela 6, a qual contém as distâncias das ligações destacadas na Figura 17.

Na Figura 17 (a), a adsorção do FeCl_3 externamente ao nanotubo, provocou a formação de apenas uma ligação Fe-P que mede 2,37 Å, e o átomo de Fe adquiriu uma geometria tetraédrica, com todas as ligações Fe-Cl iguais, medindo 2,29 Å. Em contrapartida, a Figura 17 (b), que ilustra a estrutura obtida após a adsorção do FeCl_3 internamente ao nanotubo, mostra que além da formação de uma ligação Fe-P (2,44 Å), houve a formação de outras 3 ligações Ga-Cl (2,39 e 2,42 Å).

Figura 17: Esquema estrutural em torno da posição de cada composto adsorvido para as configurações mais estáveis do nanotubo de GaP interagindo com o FeCl_3 (a) externamente, (b) internamente, e com o CrO_3 (c) externamente e (d) internamente.

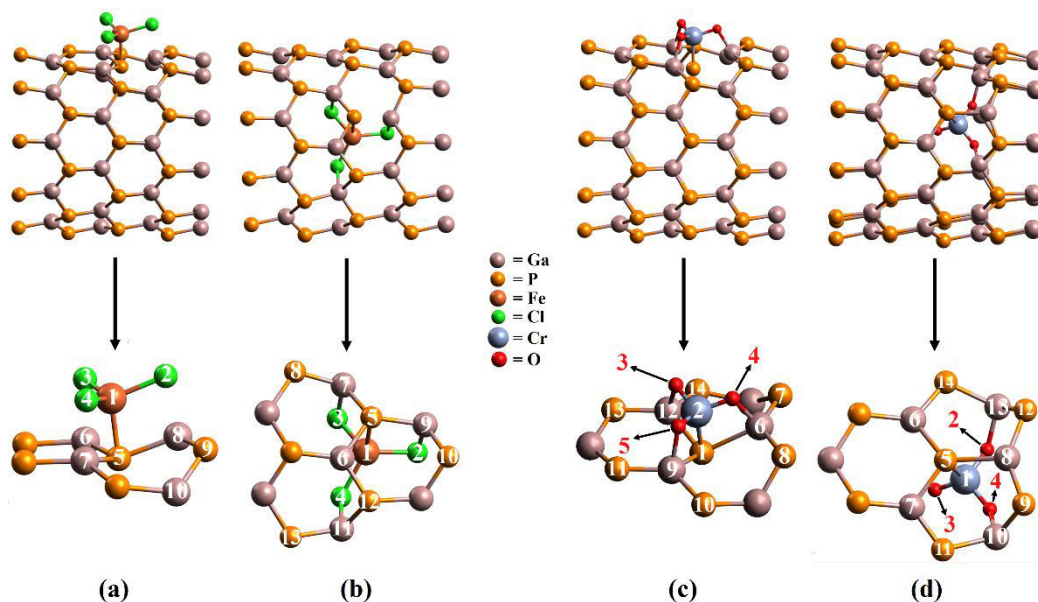


Tabela 6: Distâncias das Ligações mais relevantes de cada estrutura da Figura 17.

ESTRUTURA	LIGAÇÃO	DISTÂNCIA
Figura 17(a)	Fe-P: 1-5	2,37 Å
Figura 17(a)	Fe-Cl: 1-2, 1-3 e 1-4	2,29 Å (Todas)
Figura 17(a)	Ga-P: 6-5, 7-5, 8-5, 8-9 e 10-9	2,38, 2,39, 2,46, 2,29 e 2,28 Å
Figura 17(b)	Fe-P: 1-5	2,44 Å
Figura 17(b)	Fe-Cl: 1-2, 1-3 e 1-4	2,35, 2,37 e 2,36 Å
Figura 17(b)	Ga-Cl: 7-3, 9-2 e 11-4	2,39, 2,42 e 2,39 Å
Figura 17(b)	Ga-P: 6-5, 7-5, 9-5, 7-8, 9-10, 6-12, 11-12 e 11-13	2,30, 2,36, 2,44, 2,36, 2,30, 2,28, 2,33 e 2,38 Å
Figura 17(c)	Cr-P: 1-2	2,25 Å
Figura 17(c)	Cr-O: 2-3, 2-4 e 2-5	1,66 Å (Todas)
Figura 17(c)	Ga-O: 6-4, 9-5 e 12-3	1,91, 1,98 e 1,98 Å
Figura 17(c)	Ga-P: 6-7, 6-8, 9-10, 9-11, 12-13, 12-14, 6-1, 9-1 e 12-1	2,26, 2,26, 2,30, 2,32, 2,32, 2,30, 2,81, 2,50 e 2,50 Å
Figura 17(d)	Cr-P: 1-5	2,32 Å
Figura 17(d)	Cr-O: 1-2, 1-3 e 1-4	1,66, 1,61 e 1,66 Å
Figura 17(d)	Ga-O: 10-4 e 15-2	1,92 e 1,91 Å
Figura 17(d)	Ga-P: 6-5, 7-5, 8-5, 8-9, 8-12, 10-9, 10-11, 7-11, 6-14, 15-12 e 15-14	2,43, 2,41, 2,63, 2,24, 2,23, 2,37, 2,40, 2,24, 2,24, 2,37 e 2,40 Å

A razão para o sistema com o FeCl_3 adsorvido internamente ser mais estável que o sistema com o FeCl_3 adsorvido externamente, está na formação das ligações Ga-Cl, as quais também afetam a geometria adquirida pelo Fe, que após a adsorção, tornou-se a de um tetraedro distorcido.

É possível observar também que, através da Tabela 6, as ligações Ga-P em torno do P ligado ao Fe, são mais afetadas quando o FeCl_3 se adsorve externamente (2,38, 2,39 e 2,46 Å), deixando as demais ligações intactas, enquanto que quando o FeCl_3 se adsorve internamente, várias outras ligações Ga-P são afetadas, principalmente aquelas em que houve interação Ga-Cl, as quais medem 2,30, 2,33, 2,36, 2,38 e 2,44 Å, pois os átomos de Ga deslocaram-se em direção ao FeCl_3 . Vale lembrar que todas as demais ligações Ga-P que não foram afetadas pelos compostos medem em torno de 2,28 e 2,33 Å, ou seja, são idênticas às ligações Ga-P do nanotubo puro.

As Figuras 17 (c) e (d) indicam que tanto na adsorção interna quanto externa, houve a formação de uma ligação Cr-P, que mede 2,25 e 2,32 Å, respectivamente, e algumas ligações Ga-O, 3 com o CrO_3 adsorvido externamente e 2 com o CrO_3 adsorvido internamente. Essas ligações Ga-O, assim como as ligações Ga-Cl, ocorrem devido ao átomo de O e ao átomo de Cl serem mais eletronegativos e atraírem o Ga do nanotubo que é eletropositivo. De qualquer forma, essas ligações contribuem para a estabilização de ambos os sistemas.

Ainda que haja apenas 2 ligações Ga-O no sistema com CrO_3 internamente, este sistema é considerado mais estável apenas por uma diferença de 0,08 eV, o que não representa uma diferença significativa na estabilidade. Entretanto, é importante notar que as distâncias Ga-O médias com o CrO_3 adsorvido internamente são menores que com o CrO_3 externamente, e os átomos de Ga são deslocados em direção ao CrO_3 , o que não ocorre com o CrO_3 externamente. Além disso, as ligações Ga-P são afetadas de forma mais intensa com o CrO_3 adsorvido internamente. Portanto, estes fatores podem ser a razão para que haja uma estabilidade um pouco maior no sistema com o CrO_3 adsorvido internamente.

Em relação a geometria, na Figura 17 (c), o átomo de Cr adquire uma geometria tetraédrica, e empurra o átomo de P para fora do plano do nanotubo, deixando, as ligações Ga-P, em torno deste átomo de P, mais longas (2,50 e 2,81

Å), ao passo que todas as ligações Cr-O permaneceram com o mesmo tamanho (1,66 Å). Em contrapartida, a geometria adquirida pela estrutura da Figura 17 (d), ou seja, com o CrO₃ adsorvido internamente, foi a de um tetraedro distorcido, com as ligações Cr-O diferentes (1,61 e 1,66 Å), semelhante ao FeCl₃ interno. As ligações Ga-P em torno do átomo de P ligado ao Cr, não foram alongadas tanto (2,41, 2,43 e 2,63 Å) quanto com o CrO₃ externo, mas houve um alongamento maior das ligações Ga-P (2,37 e 2,40 Å), onde os átomos de Ga interagiram com os átomos O, enquanto que com o CrO₃ externo, estas ligações permaneceram praticamente constantes (2,26, 2,30 e 2,32 Å).

As distâncias das ligações Fe-P, Cr-P, Ga-Cl e Ga-O foram comparadas com dados experimentais encontrados na literatura, onde foi possível elucidar com mais detalhes, o processo que ocorreu durante a interação de ambos os compostos com o nanotubo de GaP. Estes dados estão listados na Tabela 7, a qual apresenta a distância encontrada na literatura para estas ligações, e a distância obtida neste trabalho, nas configurações estudadas, para fins comparativos. De acordo com estes dados, as ligações Fe-P e Cr-P encontram-se muito próximas de uma ligação coordenada, o que é um fato já esperado de ocorrer, pois, como já foi visto para o caso das ligações Fe-N e Cr-N, na Figura 10, o Fe e o Cr possuem orbitais vazios, capazes de receber elétrons, o que para este caso serão os elétrons do P que serão doados, formando assim uma ligação coordenada e originando assim uma geometria tetraédrica, a qual pode ser visualizada em todas as configurações da Figura 17.

Tabela 7: Comparativo entre os comprimentos das ligações obtidos e os resultados existentes na literatura.

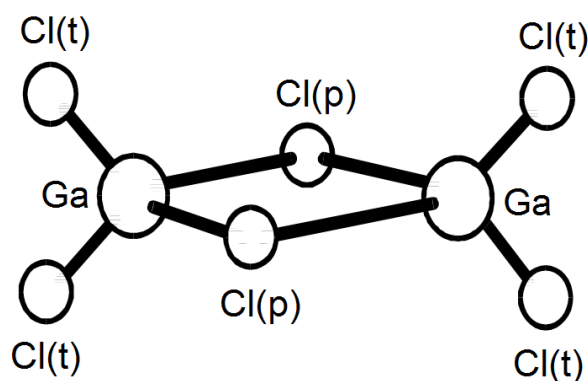
Ligação	Distância Encontrada	Literatura
Fe-P	2,37 e 2,44 Å	2,34 a 2,38 Å (Coordenada). [101]
Cr-P	2,25 e 2,32 Å	2,33 e 2,37 Å (Coordenada). [102; 103]
Ga-Cl	2,30, 2,36 e 2,40 Å	2,09 Å (Simples), 2,30 Å (Ligação da Ponte Ga ₂ Cl ₆). [94]
Ga-O	1,91, 1,92 e 1,98 Å	1,74 a 2,09 Å (Simples). [104; 105]

Além disso, os dados da Tabela 7 mostram um fato bem interessante, as distâncias das ligações Ga-Cl estão bem próximas das distâncias Ga-Cl(p) da ponte formada no composto Ga₂Cl₆, o qual está ilustrado na Figura 18. Neste dímero, as ligações com os Cl terminais (Ga-Cl(t)) são menores que as ligações com os Cl da

ponte (Ga-Cl(p)). As ligações Ga-Cl(t) medem 2,09 Å, enquanto que as Ga-Cl(p) medem 2,30 Å [94].

Na estrutura da Figura 17 (b), temos um caso bem semelhante ao que acontece no Ga_2Cl_6 , o átomo de Cl forma uma ponte entre o átomo de Fe e o átomo de Ga do nanotubo, o que contribui para a estabilização do sistema, como discutido anteriormente. Do mesmo modo, as ligações Ga-O, estão próximas do comprimento das ligações Ga-O no composto GaO_4 em complexos inorgânicos de óxido de Gálio. Nestas situações, a ligação Ga-O mede em torno de 1,76 a 1,99 Å, no GaO_4 [104], e 1,74 a 2,09 Å, nos complexos de óxido de Gálio estudados por Bloor e colaboradores. [105].

Figura 18: Representação da estrutura da molécula de Ga_2Cl_6 . Os átomos Cl(p) representam os átomos de Cloro que formam a ponte, e os Cl(t) representam os átomos de Cloro terminais.



Fonte: Adaptado de Graner, 1998 [96].

5.3.2 Propriedades eletrônicas

As propriedades eletrônicas dos sistemas do nanotubo de GaP interagindo com os compostos FeCl_3 e CrO_3 foram analisadas através da densidade de estados projetada (PDOS). Sendo que na Figura 19 (a) foi plotado a PDOS para o nanotubo de GaP puro, e as Figuras 19 (b) e (c) mostram as PDOS do nanotubo de GaP com a molécula de FeCl_3 adsorvida externamente e internamente, respectivamente, por outro lado, as Figuras 19 (d) e (e) ilustram as PDOS para o CrO_3 adsorvido externamente e internamente, respectivamente, no nanotubo de GaP. As linhas preta, vermelha, verde e azul representam os átomos de Ga, P, Fe (ou Cr) e Cl (ou

O), respectivamente. Além disso, as informações mais relevantes, obtidas com a análise da PDOS, foram organizadas na Tabela 8, para comparação.

Figura 19: Densidade de estados projetada para as configurações mais estáveis do nanotubo de GaP (a) puro, (b) interagindo com o composto FeCl_3 externamente e (c) internamente, e com o composto CrO_3 (d) externamente e (e) internamente. As linhas preta, azul, vermelha e verde representam os estados dos átomos de Ga, P, Fe (ou Cr) e Cl (ou O), respectivamente. A linha vertical pontilhada representa o nível de Fermi.

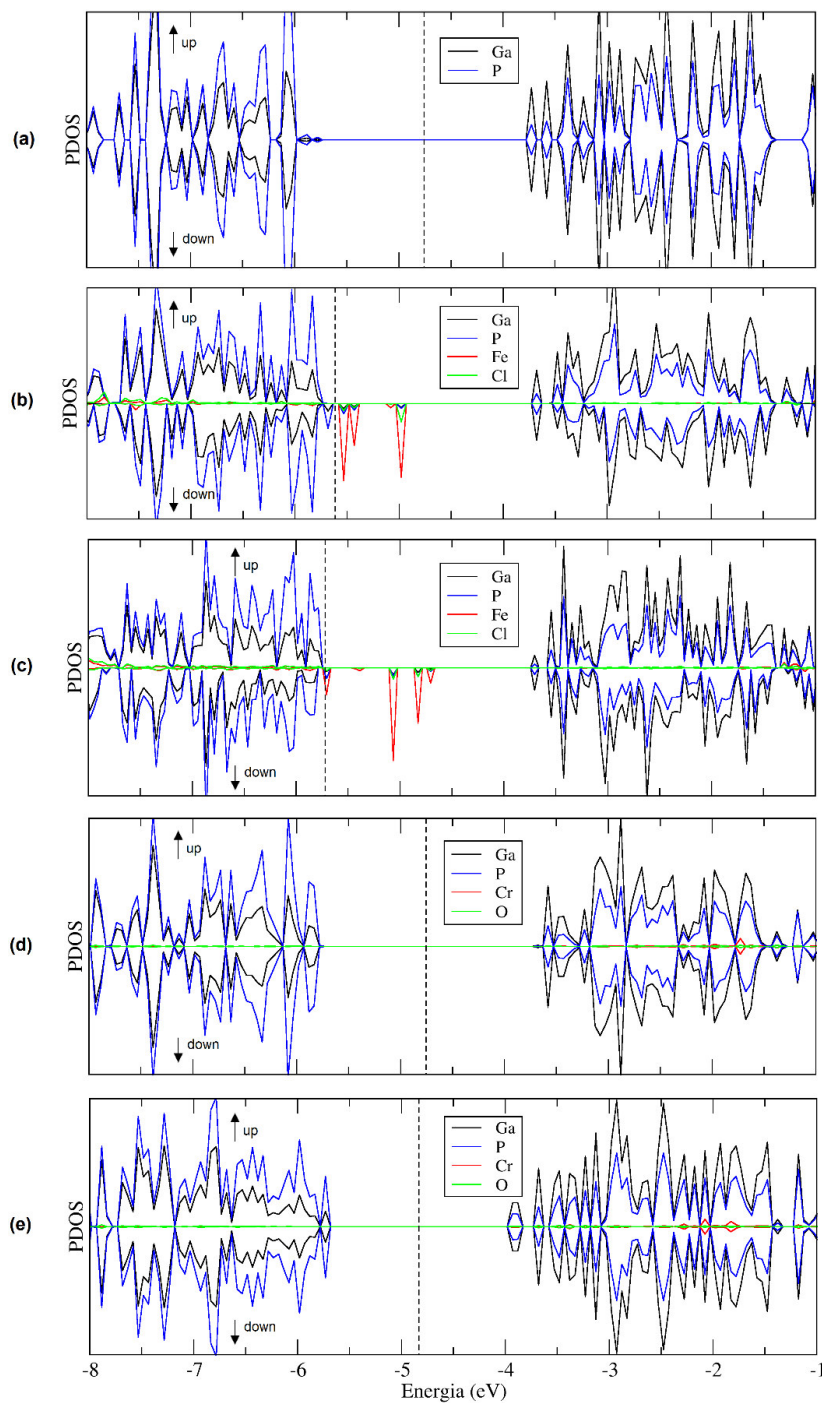
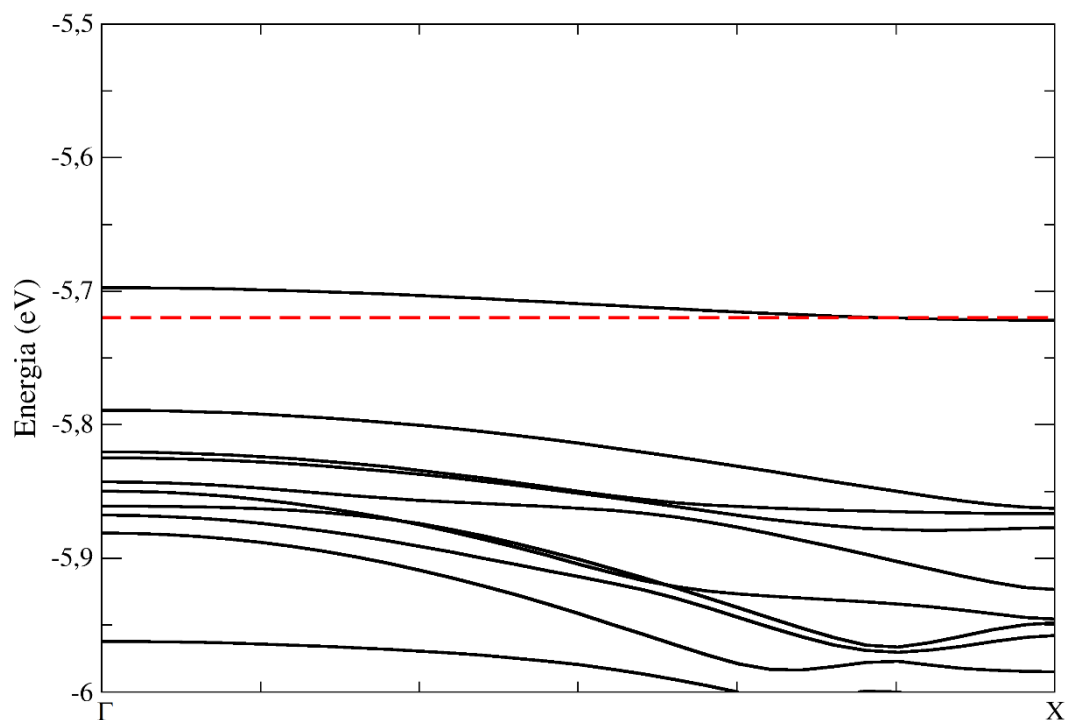


Tabela 8: Propriedades eletrônicas e magnéticas das PDOS da Figura 19. Os valores negativos do deslocamento do nível de Fermi indicam que o deslocamento foi em direção à banda de valência, e os valores negativos da população de Mülliken indicam que a doação de elétrons ocorreu do nanotubo para a molécula.

Configuração	Band-Gap	Momento Magnético	Deslocamento Nível de Fermi	População de Mulliken
Nanotubo GaP Puro	2,01 eV	0,00 μ_B	-	-
Nanotubo GaP + FeCl ₃ externo	0,15 eV	4,79 μ_B	-0,86 eV	-0,74 e ⁻
Nanotubo GaP + FeCl ₃ interno	0,00 eV	4,46 μ_B	-0,96 eV	-0,74 e ⁻
Nanotubo GaP + CrO ₃ externo	2,04 eV	0,00 μ_B	0,01 eV	0,48 e ⁻
Nanotubo GaP + CrO ₃ interno	1,78 eV	0,00 [μ_B	-0,07 eV	0,33 e ⁻

Figura 20: Estrutura de bandas da PDOS da Figura 19 (c). A linha tracejada vermelha representa o nível de Fermi.



O *band-gap* calculado para o nanotubo de GaP puro vale 2,01 eV, enquanto que para o sistema nanotubo de GaP com o FeCl₃ adsorvido externamente encontramos um gap de energia de 0,15 eV, como mostra a Tabela 8. Isto ocorre devido ao surgimento de níveis de defeito na região do gap de energia, como mostra a PDOS da Figura 19 (b). O surgimento de níveis de defeito não ocorre nos sistemas com o CrO₃, onde aparentemente não houve mudanças tão significativas entre a PDOS do nanotubo puro e as PDOS das Figuras 19 (d) e (e),

como ocorreu com o FeCl_3 . O *band-gap* calculado para o nanotubo de GaP com o CrO_3 adsorvido externamente foi de 2,04 eV, um pouco maior que o do nanotubo puro, que vale 2,01 eV, e com o CrO_3 internamente foi de 1,78 eV. É interessante notar que na PDOS deste último sistema (Figura 19 (e)), houve um deslocamento do fundo da banda de condução em direção a banda de valência, e também ocorreu um aumento dos níveis de energia que compõem a banda de valência, o que provocou a redução do *band-gap*.

No sistema com FeCl_3 adsorvido internamente, o *band-gap* foi nulo, ou seja, o sistema apresentou caráter metálico, o qual fica evidente quando se analisa a PDOS deste sistema (Figura 19 (c)), pois o novo nível de defeito que surge na região do gap de energia atravessa o nível de Fermi. E para melhor visualizar este efeito, plotamos a banda deste sistema, a qual pode ser visualizada na Figura 20, onde é possível observar, nitidamente, que o nível de Fermi atravessa o novo nível de energia que surgiu, tornando este sistema com caráter metálico. Portanto, este é o único sistema estudado neste trabalho que não é semicondutor.

As Figuras 19 (b) e (c) também mostram um deslocamento do nível de Fermi para a banda de valência, no valor de 0,86 e 0,96 eV, quando comparamos diretamente com a PDOS do nanotubo puro. E este comportamento evidencia que o nanotubo atua como um doador de elétrons, o que é confirmado pela análise da população de Mülliken que indica que houve uma doação de 0,74 e^- do nanotubo para a molécula, em ambos os casos.

Nos sistemas com o CrO_3 (Figura 19 (d) e (e)), o deslocamento do nível de Fermi foi menor, em torno de 0,01 e 0,07 eV. Entretanto, a população de Mülliken indica que em ambos os sistemas, o nanotubo atua como um ácido de Lewis, recebendo 0,48 e 0,33 e^- , respectivamente, nos sistemas com o CrO_3 adsorvido externamente e internamente. Apesar de que na Figura 19 (e), o deslocamento do nível de Fermi ter sido em direção a valência, no valor de 0,07, em razão do deslocamento ter sido pequeno, e a população de Mülliken indicar que houve uma doação de 0,33 e^- do CrO_3 para o nanotubo, portanto é muito mais provável que o nanotubo tenha recebido elétrons.

Através da população de Mülliken também foi calculado o momento magnético para todos os sistemas, o qual também se encontra na Tabela 8. Assim

como o nanotubo de InN puro, o nanotubo de GaP puro não apresenta momento magnético, visto que há a mesma contribuição de spins up e down na sua PDOS (Figura 19 (a)). Este comportamento também é observado nas PDOS dos sistemas com o CrO_3 (Figura 19 (d) e (e)), e portanto, esses sistemas também não apresentam momento magnético. Entretanto, nos sistemas com o FeCl_3 (Figura 19 (b) e (c)), isto não ocorre, pois devido ao surgimento dos novos níveis de defeito, a contribuição de spins up e down é diferente, e por esta razão, o momento magnético para os sistemas com o FeCl_3 adsorvido externamente e internamente são respectivamente $4,79 \mu_B$ e $4,46 \mu_B$, como mostra a Tabela 8. É interessante notar que estes valores estão bem próximos do momento magnético total do FeCl_3 isolado, que vale $5,00 \mu_B$, logo, pode-se afirmar que a magnetização do sistema deve-se exclusivamente à presença do composto FeCl_3 .

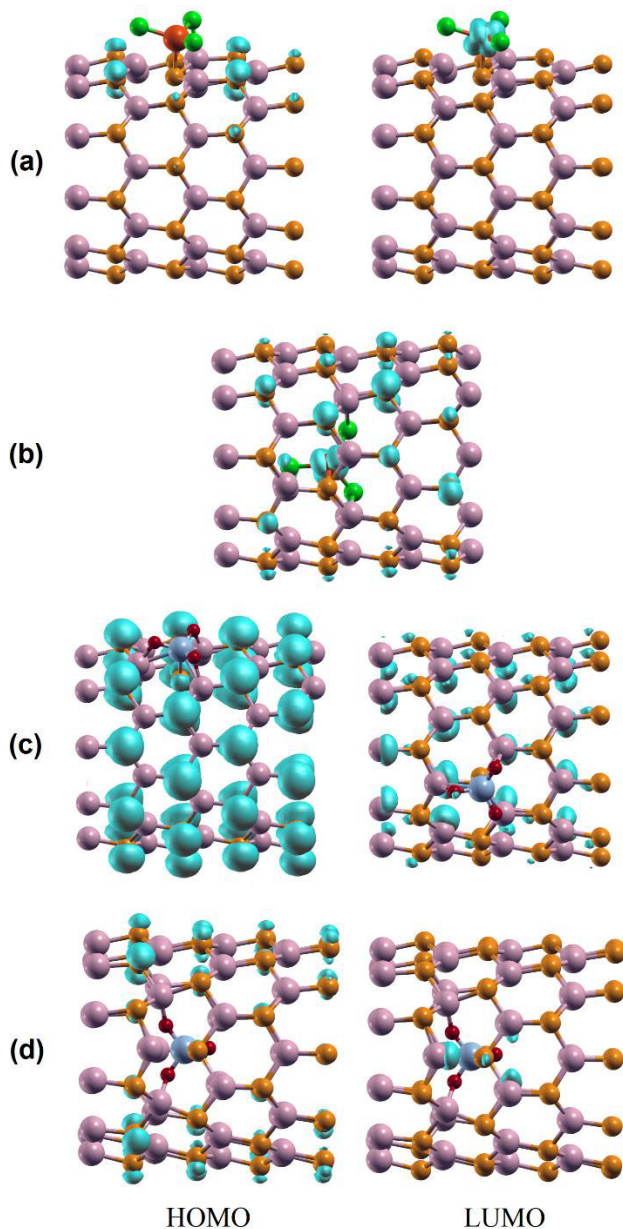
A densidade de carga local dos níveis de energia, que aparecem nas regiões de maior interesse das PDOS da Figura 19, estão plotadas na Figura 21, sendo que as Figuras 21 (a) e (b) apresentam, respectivamente, a densidade de carga local do nanotubo de GaP interagindo com FeCl_3 externamente e internamente, e nas Figuras 21 (c) e (d), com o CrO_3 externamente e internamente, respectivamente.

No sistema com o FeCl_3 adsorvido internamente (Figura 21 (b)) foi plotado apenas o estado de energia que corta o nível de Fermi, enquanto que nos demais plotamos o HOMO e o LUMO. Sendo assim, a Figura 21 (b) mostra que há uma grande contribuição dos átomos de P do nanotubo com o átomo de Fe do composto, para a isosuperfície considerada, o que confirma o caráter metálico deste sistema.

Nas Figuras 21 (a), (c) e (d), o HOMO de todos estes sistemas (situados nas regiões entre $-5,78$ a $-5,70$ eV, $-5,86$ a $-5,74$ eV e $-5,90$ a $-5,65$ eV das PDOS das Figuras 19 (b), (c), (d) e (e)), a contribuição deve-se exclusivamente aos átomos P do nanotubo, para as isosuperfícies consideradas. Em contrapartida, o LUMO do sistema com FeCl_3 adsorvido externamente (Figura 21 (a)), a contribuição é exclusiva do átomo de Fe, para a isosuperfície considerada, visto que este nível corresponde ao nível de defeito que surgiu na região do gap de energia (situado entre $-5,58$ a $-5,48$ eV da PDOS da Figura 19 (a)). Enquanto que, para os sistemas com o CrO_3 , o LUMO (situado entre $-3,82$ eV a $-3,70$ eV e $-3,98$ a $-3,78$ eV das

PDOS das Figuras 19 (d) e (e), respectivamente) possuem maior contribuição dos átomos de In, com menor contribuição dos átomos de P do nanotubo.

Figura 21: Em azul-claro, isosuperfícies para a densidade de carga local dos estados do nanotubo de GaP interagindo com FeCl_3 e CrO_3 . Os plots referem-se às configurações eletrônicas da Figura 19 (a) na região entre $-5,78 \text{ eV}$ a $-5,63 \text{ eV}$ ($0,0015 \text{ estados/Ry}$), da Figura 19 (b) entre $-5,77 \text{ eV}$ a $-5,65 \text{ eV}$ ($0,001 \text{ estados/Ry}$), da Figura 19 (c) no intervalo entre $-5,86 \text{ eV}$ a $-3,70 \text{ eV}$ ($0,0003 \text{ estados/Ry}$) e da Figura 19 (d) na região entre $-5,90 \text{ eV}$ a $-3,78$ ($0,005 \text{ estados/Ry}$).



5.4 Comparação entre o FeCl₃ e CrO₃ interagindo com os nanotubos de InN e GaP

O FeCl₃ foi o composto que mais modificou as propriedades eletrônicas de ambos os nanotubos, sendo que o nanotubo de GaP adquiriu caráter metálico quando o FeCl₃ foi adsorvido internamente. No nanotubo de InN, ele introduziu novos níveis de energia que reduziram consideravelmente o *band-gap*. Em todos os sistemas, o FeCl₃ atuou como ácido de Lewis, recebendo elétrons do nanotubo, sendo que a maior transferência de elétrons ocorreu quando o FeCl₃ foi adsorvido no nanotubo de GaP tanto externamente quanto internamente.

Além disso, todos os sistemas com FeCl₃ apresentaram momento magnético, sendo 4,79 μ_B o maior valor encontrado de momento magnético que ocorreu com o nanotubo de InN com FeCl₃ adsorvido internamente e também com o nanotubo de GaP com o FeCl₃ adsorvido externamente. Em relação a estabilidade, a adsorção deste composto no nanotubo de InN formou sistemas mais energeticamente favoráveis e mais fortemente adsorvidos do que no nanotubo de GaP.

O CrO₃ não provocou modificações significativas nas propriedades eletrônicas do nanotubo de GaP, entretanto no nanotubo de InN ele reduziu o *band-gap* dos sistemas tanto quanto o FeCl₃. É importante notar que o CrO₃ modificou mais acentuadamente as propriedades eletrônicas do nanotubo de InN quando adsorvido na superfície externa, enquanto o FeCl₃ quando adsorvido na superfície interna do nanotubo de InN. No nanotubo de GaP, ele provocou o aumento do *band-gap* quando adsorvido externamente. Outro ponto importante é que não houve o surgimento de novos níveis de energia provenientes do composto, na região do *band-gap*, como no caso do FeCl₃, porém os níveis de energia da banda de valência e condução foram deslocados. As energias de adsorção encontradas com o CrO₃ foram maiores que as com o FeCl₃, o que indica que os sistemas com o CrO₃ são mais estáveis energeticamente. Entretanto, a adsorção deste composto produz sistemas mais estáveis e mais fortemente adsorvidos com o nanotubo de InN assim como o FeCl₃.

Além disso, todos os sistemas mais estáveis com o CrO_3 não apresentaram momento magnético, e o CrO_3 atuou como uma base de Lewis, doando elétrons para os nanotubos, sendo que houve uma maior doação de elétrons no nanotubo de InN, no qual o sistema onde o CrO_3 foi adsorvido na superfície externa ocorreu a maior transferência de elétrons.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho investigou-se as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas dos nanotubos de InN e GaP interagindo com os compostos FeCl₃ e CrO₃. Na análise estrutural dos sistemas estudados, foi verificado que para o nanotubo de InN, o sistema energeticamente mais favorável com o FeCl₃ foi com o composto adsorvido externamente, enquanto que para o CrO₃ foi com o composto adsorvido internamente. E para o nanotubo de GaP, os sistemas energeticamente mais favoráveis, tanto para o FeCl₃ quanto para o CrO₃, foram com os compostos adsorvidos internamente.

Além disso, todos os sistemas com o CrO₃ obteve-se uma energia de adsorção muito alta, principalmente no nanotubo de InN. Isto ocorre devido à formação de várias ligações e de deformações estruturais acentuadas nos nanotubos. O mesmo não ocorre com o FeCl₃, apesar dele também deformar o nanotubo em algumas situações, porém não são deformações tão acentuadas quanto as provocadas pelo CrO₃.

A análise energética, através da energia de adsorção também indica que tanto o FeCl₃ quanto o CrO₃, quando adsorvidos nas superfícies externa e interna de ambos os nanotubos, interagem através de um processo de adsorção química, que se caracteriza por ser um processo irreversível.

As propriedades eletrônicas dos nanotubos puros de InN e GaP são afetadas pela adsorção dos compostos FeCl₃ e CrO₃. A adsorção do FeCl₃, tanto externamente quanto internamente aos nanotubos de InN e GaP, reduz o gap de energia, devido ao surgimento de níveis de defeito que emergem na região do gap, sendo que com o FeCl₃ adsorvido internamente ao nanotubo de GaP, o sistema apresentou caráter metálico, enquanto que no sistema com o FeCl₃ adsorvido externamente, o sistema continuou semiconductor mas com *band-gap* menor, o qual passou de 2,01 eV (sistema puro) para 0,15 eV. E no nanotubo de InN, a adsorção do FeCl₃ também provocou uma redução do gap de energia em relação ao sistema puro, o qual passou de 1,03 eV para 0,20 eV, com o FeCl₃ adsorvido internamente, e para 0,63 eV, com o FeCl₃ adsorvido externamente.

Os sistemas com o CrO_3 , apresentaram propriedades eletrônicas diferentes dos sistemas com o FeCl_3 , pois não houve o surgimento de níveis de defeito na região do gap de energia, em todos os sistemas. Apenas quando o CrO_3 foi adsorvido externamente ao nanotubo de InN houve o surgimento de um nível de defeito, o qual reduziu o gap de energia para 0,21 eV em relação ao sistema puro (1,03 eV). Quando o CrO_3 foi adsorvido internamente, ocorreu um efeito interessante, os níveis de energia que compõem a banda de valência aumentaram, o que provocou a redução do *band-gap* para 0,68 eV. No nanotubo de GaP, quando o CrO_3 foi adsorvido externamente, o *band-gap* aumentou de 2,01 eV para 2,04 eV, enquanto que com o CrO_3 adsorvido internamente, o *band-gap* reduziu para 1,78 eV, devido ao aumento dos níveis de energia da banda de valência e condução.

Os nanotubos puros não apresentam momento magnético, o que é evidente ao analisar as PDOS, pois possuem a mesma contribuição de spins up e down. Os sistemas com o CrO_3 também não apresentaram momento magnético, entretanto, todos os sistemas com o FeCl_3 apresentaram, sendo que no sistema nanotubo de InN com o FeCl_3 adsorvido externamente, o momento magnético foi de 4,98 μ_B , e com o FeCl_3 adsorvido internamente, foi de 4,79 μ_B . O momento magnético para os sistemas nanotubo de GaP com FeCl_3 adsorvido externamente, foi de 4,79 μ_B , e com o FeCl_3 adsorvido internamente, foi de 4,46 μ_B .

Comparando as PDOS dos sistemas puros em relação as PDOS dos sistemas com os compostos adsorvidos, observa-se que em todas as configurações com o FeCl_3 analisadas, há o deslocamento do nível de Fermi em direção à banda de valência, o que indica que o FeCl_3 comporta-se como um ácido de Lewis, em ambos os nanotubos (aceitador de elétrons), o que é confirmado pela população Mülliken. Em contrapartida, na maioria das configurações com o CrO_3 , o deslocamento do nível de Fermi ocorre em direção a banda de condução, e em alguns, permanece quase que constante, porém a população de Mülliken, confirma que em todos os sistemas, o CrO_3 doa elétrons para os nanotubos, ou seja, se comporta como uma base de Lewis.

Além disso, também foi conduzido um estudo a respeito dos efeitos relativísticos no nanotubo de InN, e através de comparações com as propriedades eletrônicas encontradas na literatura verificou-se que os cálculos com a correção

relativística descrevem melhor as propriedades deste sistema. Entretanto, os resultados dos cálculos relativísticos e não relativísticos não mudaram as tendências encontradas para as propriedades eletrônicas e energéticas analisadas.

Em razão dos compostos FeCl_3 e CrO_3 serem capazes de modificar as propriedades eletrônicas dos nanotubos de InN e GaP através de um processo de quimissorção, novas possibilidades são abertas para aplicações destes materiais em nanodispositivos eletrônicos.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. SEREJO, J. A. S. **Nanotubos de BN interagindo com compostos FeCl₃ e CrO₃: uma abordagem de primeiros princípios**. 47 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, 2015.
- [2]. DRESSELHAUS, G., SAITO, R., DRESSELHAUS M. S., **Imperial college press**, 1998.
- [3]. KRISHNAN, A., DUJARDO, E., EBBESEN, T. W., YIANILOS, P. N., TREACY, M. M. J. Young's modulus of single-walled nanotubes, **Physical Review B**, v. 58, n. 20, p. 14013-14019, 1998.
- [4]. GAO, G., CAGIN, T., GODDARD III, W. A. Energetics, Structure, Mechanical and Vibrational Properties of Single Walled Carbon Nanotubes (SWNT), **Nanotechnology**, v. 9, n. 3, p. 183-191, 1998.
- [5]. COLUSSI, M. L. **Investigação teórica sobre possíveis aplicações na eletrônica de nanofios de AlN, GaN e InN: Um estudo de primeiros princípios**. 122 f. Tese (Doutorado em Física) – Centro de Ciências Exatas Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, 2012.
- [6]. SINGH, J. **Semiconductor Devices**, Wiley: New York, 2001
- [7]. HATTORI, Y. **Estudo da Cristalinidade de Filmes Finos de Nitreto de Índio e simulado pelo pacote de programas Wien2k**. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade de São Paulo, 2016.
- [8]. JONES, R. E., YU, K. M., LI, S. X., WALUKIEWICZ, W., AGER, J. W., HALLER, E. E., LU, H., SCHAFF, W. J. Evidence for p-type doping of InN. **Physical Review Letters**. v. 96, 125505, 2006.
- [9]. LU, X., HUANG, S. DIAZ, M. B., KOTULAK, N., HAO, R., OPILA, R., BARNETT, A. Wide Band Gap Gallium Phosphide Solar Cells. **IEEE Journal of Photovoltaics - JPHOTOV**. 2, 214-220, 2012.
- [10]. SERGEI, P. Gallium Phosphide - New Prospect for Optoelectronics. **Advances in Optoelectronic Materials (AOM)**. v. 1, p. 59-66, 2013.

- [11]. WU, Q., HU, Z., LIU, C., WANG, X., CHEN, Y., LU, Y. Synthesis and Optical Properties of Gallium Phosphide Nanotubes. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p. 19719-19722, 2005.
- [12]. YIN, L. W., BANDO, Y., GOLBERG, D., LI, M. S. **Adv. Mater.**, v.16, p. 1833-1838, 2004.
- [13]. CHERMAHINI, A. T. A. N., FARROKHPOUR, H. **Applied Surface Science**, 320, 2014.
- [14]. RIBEIRO, C. C., VARELA JR, J. J. G., GUERINI, S. Electronic properties of FeCl₃ and CrO₃ interacting with GaN nanotubes from density functional calculations. **J. Mol. Model.**, v. 24, p. 192, 2018.
- [15]. JUZA, R., HAHN, H., **Z. Anorg. Alleg. Chem.** 239, 282, 7682-7688, 1938.
- [16]. BUTCHER, K.S.A., FOUQUET, M.W., CHEN, P.P.T. et al. **Indium nitride emerges**. Australian Institute of physics 15th Bienal Congress, p. 340, 2002.
- [17]. ASHRAFUL, G. B., HASHIMOTO, A., YAMAMOTO, A. "Indium nitride (InN): A review on growth, characterization, and properties". **Journal of applied physics**, v. 94, n. 51, 2003.
- [18]. MARTIN, G., BOTCHKAREV, A., ROCKETT, A. et al. "Valence-band discontinuities of wurtzite GaN, AlN, and InN heterojunctions measured by x-ray photoemission spectroscopy". **Appl. Phys. Lett.**, n. 68, p. 2541-2543, 1996.
- [19]. WALUKIEWICZ, W. "Narrow band gap group III-nitride alloys". **Physica E**, p. 300-307, 2004.
- [20]. IVANOV, S. V., SHUBINA, T. V., JMERIK, V. N. et al. "Plasma-assisted MBE growth and characterization of InN on sapphire", **Journal of Crystal Growth**, p. 1-9, 2004.
- [21]. O'LEARY, S. K., FOUTZ, B. E., SHUR, M. S., BHAPKAR, U. V., EASTMAN, L. F. "Electron transport in wurtzite indium nitride", **J. Appl. Phys**, p. 826-829, 1998.
- [22]. WESTRA, K. L., LAWSON, R. P., BRETT, M. J. "The effects of oxygen contamination on the properties of reactively sputtered InN films", **Journal Vac. Scie. Technology**, p. 1730-1732, 1987.

- [23]. INUSHIMA, T., MAMUTIN, V. V., VEKSHIN, V. A. et al. “Physical properties of InN with the band gap energy of 1.1 eV”, **Journal of Crystal Growth**, p. 481–485, 2001.
- [24]. WU, J., WALUKIEWICZ, W., YU, K. M. et al. “Unusual properties of the fundamental band gap of InN”. **Applied Physics Letters**, p. 3967-3969, 2002.
- [25]. LIN, J. C., SU, Y. K., CHANG, S. J. et al. “InN grown on GaN/sapphire templates at different temperatures by MOCVD”. **Optical Materials**, p. 517–520, 2007.
- [26]. SONGA, B., JIANB, J. K., WANGA, G. et al. “Synthesis, optical and transport properties of single-crystal N-deficient InN nanowires”. **Physica E**, p. 579–584, 2008.
- [27]. ANDERSON, P. A., KENDRICK, C. E., KINSEY, R. J. et al. “Towards quantifying the band gap energy of indium nitride”. **IEEE**, p. 373-376, 2005.
- [28]. WAKASUGI, S., SUGIURA, H., SHIMOMURA, M. et al. “Structural studies in the epitaxial growth of indium nitride crystals with flower-like structure on a sapphire (1120) substrate”. **Solid State Sciences**, p. 1000-1005, 2007.
- [29]. LILIENTAL-WEBER, Z., JONES, R.E., VAN GENUCHTEN, H.C.M. et al. “TEM studies of asgrown, irradiated and annealed InN films”, **Physica B**, p. 646–649, 2007.
- [30]. WANG, F., XUE, C., ZHUANG, H. et al. “Growth and characterization of the InN film ammonification technique”, **Physica E**, p. 664–667, 2008.
- [31]. WU, J., WALUKIEWICZ, W., YU, K. M. et al. “Indium nitride: a narrow gap semiconductor”. **Lawrence Berkeley National Laboratory**, v. 9, p. 1384-1387, 2002.
- [32]. ALEVLI, M. **Growth and characterization of indium nitride layers grown by highpressure chemical vapor deposition**. 192 f. Tese (Doutorado em Física da Matéria Condensada Optoeletrônica), Department of Physics and Astronomy, Georgia State University, 2008.
- [33]. KOSARAJU, S., MARINO, J. A., HARVEY, J. A. et al. “The role of argon in plasma-assisted deposition of indium nitride”, **Wolden Journal of Crystal Growth**, v. 286, p. 400–406, 2006.

- [34]. MONEMARA, B., PASKOVA, P. P., KASIC, A. "Review Optical properties of InN—the band gap question", **Superlattices and Microstructures**, v. 38, p. 38–56, 2005.
- [35]. SHINODA, H., MUTSUKURA, N. "Temperature dependence InN film deposition by an RF plasma-assisted reactive ion etching beam sputtering deposition technique". **Thin Solid Film**, v. 476, p. 276-279, 2005.
- [36]. CHAO, C. K., CHANG, H. S., HSU, T. M. et al. "Optical properties of indium nitride nanorods prepared by chemical-beam epitaxy". **Nanotechnology**, p. 3930-3932, 2006.
- [37]. TRYBUS, E., NAMKOONG, G., HENDERSON, W. et al. "InN: A material with photovoltaic promise and challenges". **Journal of Crystal Growth**, p. 218-224, 2006.
- [38]. LU, H., SCHAFF, W. J., EASTMAN, L. F. Surface chemical modification of InN for sensor applications. **Journal of Applied Physics**, v. 96, p. 3577, 2004.
- [39]. NEUDECKER, B.J., ZUHR, R.A. Intercalation compounds for battery materials. **Electrochem. Soc. Proc.** 99-24:295, 2000.
- [40]. HU, M. S., HSU, G. M., CHEN, K. H., YU, C. J., HSU, H. C., CHEN, L. C., HWANG, J. S., HONG, L. S., CHEN, Y. F. Infrared lasing in InN nanobelts. **Appl. Phys. Lett.**, v. 90, p. 123109, 2007.
- [41]. JONES, R.E., YU, K.M., LI, S.X. et al. "Evidence for p-type doping of InN", **Phys. Rev. Lett.**, p. 96, 2006.
- [42]. WALUKIEWICZ, W. "P-type Indium Nitride Achieved", **Berkeley Lab Research Highlight**, 2006.
- [43]. AMBACHER, O. J. Growth and applications of Group III-nitrides. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 31, p. 2653-2710, 1998.
- [44]. TRAINOR, J. W., ROSE, K., **J. Electron. Mater.**, v. 3, p. 821, 1974.
- [45]. DAVYDOV, V. Y., KLOCHIKHIN, A. A. Electronic and vibrational states in InN and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ solid solutions. **Semiconductors**, 38, 861-898, 2004.
- [46]. WALKER, W. F. **Electronics Design Materials**. 1st ed. London: The Macmillan Press Ltd, 1971.

- [47]. LORENZ, M. R., PETTIT, G. D., TAYLOR, R. C. Band Gap of Gallium Phosphide from 0 to 900°K and Light Emission from Diodes at High Temperatures. **Physical Review**, v. 171, p. 876-881, 1968.
- [48]. KIKUCHI, J. Y. **Estudo e Análise Comparativa da Eficiência de um Sistema Alimentado por Células Fotovoltaicas para Utilização em Luminárias do Tipo LED om e sem Etapas de Conversão**. 47 f. Monografia (Graduação em Engenharia Elétrica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista 2014.
- [49]. VIDRINE W. **Mechanical properties of transmissive optical materials**, 2012.
- [50]. WOLFF, G. A., TOMAN, L., FIELD, N. I., CLARK, J. C. '**Halbleiter und Phosphore**'. p 463, Willey (Interscience) NY, 1958.
- [51]. VÁCLAVÍK, J., VÁPENKA, D. Gallium Phosphide as a material for visible and infrared optics. In EPJ Web of Conferences, **EDP Sciences**, v. 48, p. 00028, 2013.
- [52]. RAMSDEN, J. **Applied Nanotechnology: The Conversion of Research Results to Products**. 2^a ed. Elsevier Inc, 2014.
- [53]. RAMSDEN, J. J., FREEMAN, J. The nanoscale. **Nanotechnology Perceptions**, v. 5, p. 3–25, 2009.
- [54]. SAITO, R., DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, M. S. **Physical properties of carbon nanotubes**. London: Imperial College Press, 1998.
- [55]. TIWARI, A. **Carbon nanotube**. Disponível em: <<https://www.slideshare.net/ANURAGTIWARI46/carbon-nanotube-57286216>>. Acesso em: 07 de Julho de 2019.
- [56]. HAMADA, N.; SAWADA, S.; OSHIYAMA, A. new one-dimensional conductors: graphitic microtubules. **Physical Review Letters**, v. 68, p. 1579-1581, 1992.
- [57]. IJJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.
- [58]. TENNE, R., MARGOLIS, L., GENUT, M., HODES, G. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide. **Nature**, v. 360, p. 444-446, 1992.

- [59]. SUN, Y., HU, J., CHEN, Z., BANDO, Y., GOLBERG, D. Prospective important semiconducting nanotubes: synthesis, properties and applications. **J. Mater. Chem.**, v. 19, p. 7592–7605, 2009.
- [60]. SARDAR, K., DEEPAK, F. L., GOVINDARAJ, A., SEIKH, M. M., RAO, C. N. R. **Small**, v. 1, p. 91-94, 2005.
- [61]. QIAN, Z. et al. Stability and electronic structure of single-walled InN nanotubes. **Physica E: low-dimensional Systems & Nanostructures**. 30. 81-85, 2005.
- [62]. SHEN, G. Z., BANDO, Y., GOLBERG, D. InP-GaP Bi-Coaxial Nanowires and Amorphous GaP Nanotubes. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, p. 3665-3668, 2007.
- [63]. SRIVASTAVA, A., JAIN, S. K., KHARE, P. S., Ab-initio study of structural, electronic, and transport properties of zigzag GaP nanotubes. **J. Molec. Model.** 20: 2171-2177, 2014.
- [64]. KAMAL, C., CHAKRABARTI, A., BANERJEE, A., DEB, S.K. Ab initio studies of effect of intercalation on the properties of single walled carbon and gallium phosphide nanotubes. **Physica E**, v. 54, p. 273–280, 2013.
- [65]. **The Brownfields and Land Revitalization Technology Support Center.**
Disponível em: <<https://brownfieldstsc.org/glossary.cfm?q=1>>. Acessado em: 15 Ago. 2019.
- [66]. KURT W., KOLASINSKI, J., **Surface Science - Foundations of Catalysis and Nanoscience**, 2 ed. p. 463. Wiley & Sons, 2008.
- [67]. BORN, M., OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, 84:457-484, 1927.
- [68]. HOHENBERG, P., KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev. B**, v. 136, p. B864, 1964.
- [69]. KOHN, W., SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation. **Phys. Rev.**, v. 140, p. A1133, 1965.
- [70]. SOUSA, N. S. **ESTUDO DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO CATALISADA POR COMPLEXOS TETRAAZAMACROCICLOS COM DIFERENTES CENTROS METÁLICOS: UMA ABORDAGEM**

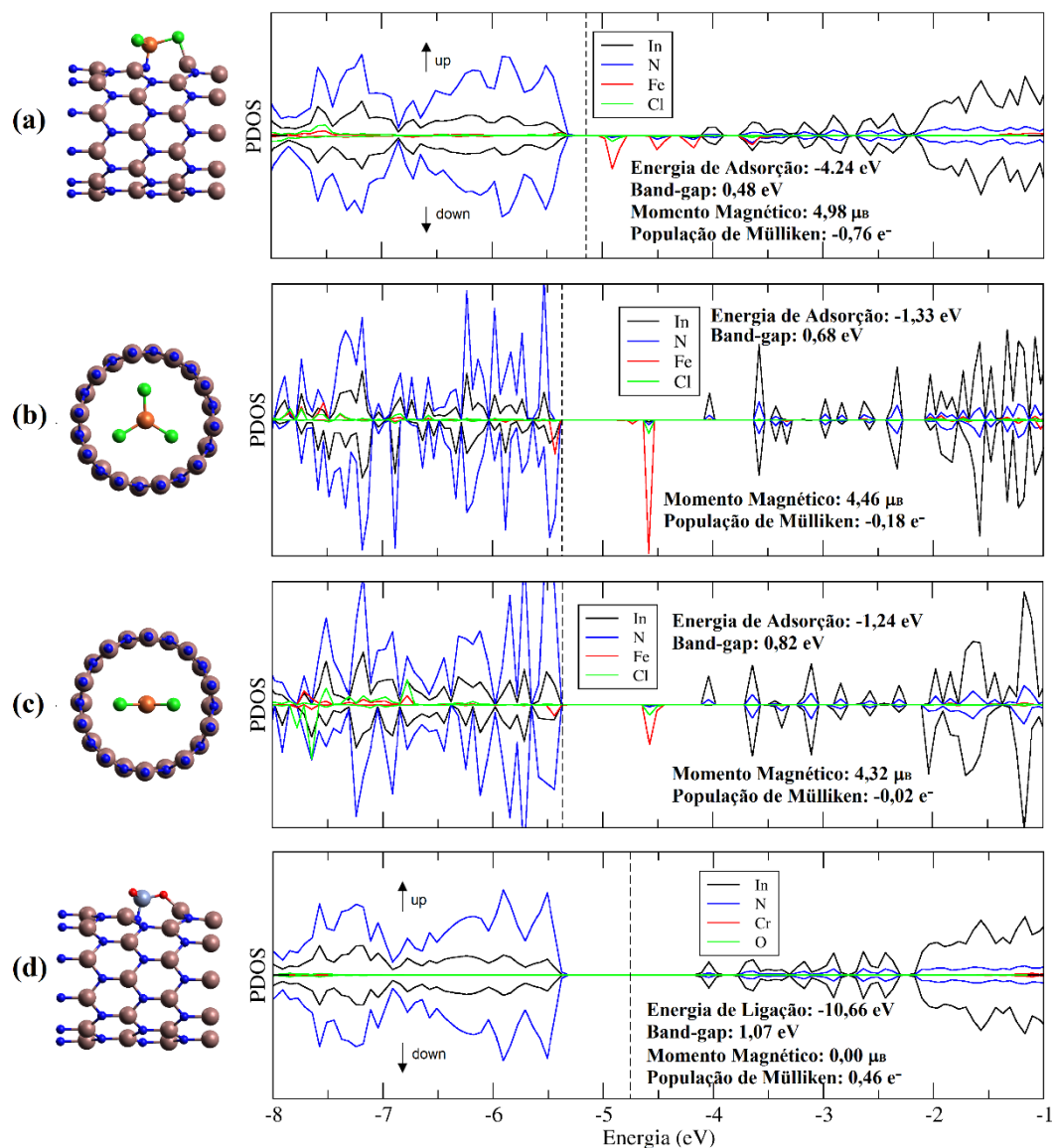
TEÓRICA. 78 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, 2013.

- [71]. COLLETTI, L., MALET, F., PI, M., PEDERIVA, F. **Phys. Rev. B**, v. 79, p. 125315, 2009.
- [72]. CEPERLEY, D. M., ALDER, B. J. **Phys. Rev. Lett.**, v. 45, p. 566, 1980.
- [73]. MOSKOWITZ, J. W., SCHMIDT, K. E., LEE, M. A., KALOS, M. H. **J. Chem. Phys.**, v. 77, p. 349, 1982.
- [74]. REYNOLDS, P. J., CEPERLEY, D. M., ALDER, B.J., LESTER, W. A. **J. Chem. Phys.**, v. 77, p. 5593, 1982.
- [75]. FAHY, S., WANG, X. W., LOUIE, S. G. **Phys. Rev. B**, v. 42, p. 3503, 1990.
- [76]. LI, X. P., CEPERLEY, D. M., MARTIN, R. M. **Phys. Rev. B**, v. 44, p. 10929, 1991.
- [77]. WILLIAMSON, A. J., GROSSMAN, J. C., HOOD, R. Q., PUZDER, A., GALLI, G. **Phys. Rev. Lett.**, v 89, p. 196803, 2002.
- [78]. PERDEW et al. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, 77(18):3865-3868, 1996.
- [79]. BECKE, A. D. **Phys. Rev. A**, v. 38, p. 3098, 1988.
- [80]. LEE, C., YANG, W., PARR, R. G. **Phys. Rev. B**, v. 37, p. 785, 1988.
- [81]. TROULLIER N., MARTINS, J. L. **Physical Review B**, v. 43, p. 1993–2006, 1991.
- [82]. ARTACHO, E. et al. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. **Physica Status Solidi B-Basic Research**, 215:809-817, 1999.
- [83]. MONKHORST, H. J., PACK, J. D. **Physical Review B**, v. 13, p. 5188–5192, 1976.
- [84]. JU et al. Tuning the electronic properties of boron nitride nanotube by mechanical uni-axial deformation: a DFT study. **Nanoscale Research Letters**. v. 60, p. 160, 2011.
- [85]. ASCHROFT, N.W., MERMIN, N.D. **Solid State Physics**, Saunders College International Edition, 1976.

- [86]. CHARYA, A. Group III – Nitride Semiconductors: Preeminent Materials for Modern Electronic and Optoelectronic Applications. **Himalayan Physics**, 5, 22-26, 2015.
- [87]. NIYOGI, S., et al. Chemistry of single-walled carbon nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1105-1113, 2002.
- [88]. HADDON, R. C. Chemistry of the Fullerenes: The Manifestation of Strain in a Class of Continuous Aromatic Molecules. **Science**, v. 261, p. 1545-1550, 1993.
- [89]. BATSANOV, S. S. Van der Waals Radii of Elements. **Inorganic Materials**, v. 37, n. 9, p. 871–885, 2001.
- [90]. FILIPPINI, G., GAVEZZOTTI, A. Empirical Intermolecular Potentials for Organic Crystals: The 6-exp Approximation Revisited, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.*, v. 49, n. 5, p. 868–880, 1993.
- [91]. ZEFIROV, Y. V., ZORKII, P. M. New Chemical Applications of the van der Waals Radii, **Usp. Khim.**, v. 64, n. 5, p. 446–460, 1995.
- [92]. POWERS, T. M., FOUT, A. R., ZHENG, S.-L., BETLEY, T. A. **J. Am. Chem. Soc.**, 133, 3336-3338, 2011.
- [93]. BEAUMIER, E. P., BILLOW, B. S., SINGH, A. K., BIROSB, S. M., ODOM, A. L. A complex with nitrogen single, double, and triple bonds to the same chromium atom: synthesis, structure, and reactivity. **Chemical Science**, v. 7, p. 2532-2536, 2016.
- [94]. GIRICHEV, G. V., GIRICHEVA, N. I., TITOV, V. A., CHUSOVA, T. P. Structural, vibrational, and energetic characteristics of gallium and indium halide molecules. **Journal of Structural Chemistry**, v. 33, p. 362–372, 1992.
- [95]. PHANON, D., GAUTIER-LUNEAU, I. Crystal structure of indium triiodate trihydrate, $\text{In}[\text{IO}_3]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. **Z. Kristallogr**, 221, 249-250, 2006.
- [96]. KLEIN, A., KAISER, A., WIELANDT, W. et al. Halide Ligands - More Than Just σ -Donors? A Structural and Spectroscopic Study of Homologous Organonickel Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 23, p. 11324- 11333, 2008.

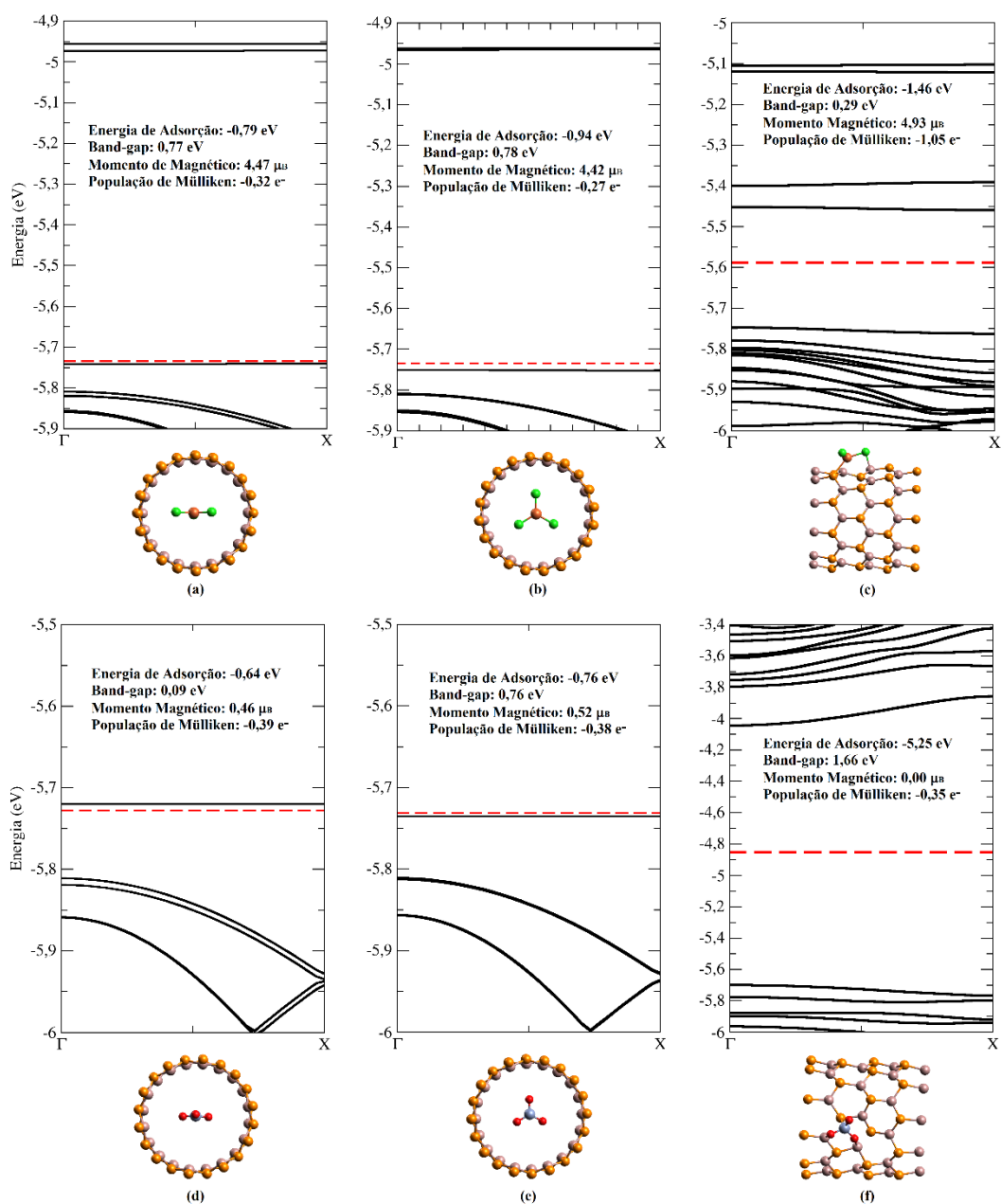
- [97]. HAWRELAK, E. J., BERNSKOETTER, W. H., LOBKOVSKY, E. Square Planar vs Tetrahedral Geometry in Four Coordinate Iron(II) Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 9, p. 3103-3111, 2005.
- [98]. SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W. **Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry**. 5^a ed. New York: W. H. Freeman and company, 2010.
- [99]. ASKEVOLD, B., KHUSNIYAROV, M. M., KROENER, W. et al. Square-Planar Ruthenium(II) Complexes: Control of Spin State by Pincer Ligand Functionalization. **Chem. Eur. J.**, v. 20, p. 1–12, 2014.
- [100]. GRANER, G., HIROTA, E., IJIMA, T., KUCHITSU, K., RAMSAY, D. A., VOGT, J., VOGT, N. **Structure Data of Free Polyatomic Molecules: Inorganic Molecules**. Berlin: Springer, 1998.
- [101]. KUPPUSWAMY, S., POWERS, T. M., JOHNSON, B. M., BEZPALKO, M. W., BROZEK, C. K., FOXMAN, B. M., BERBEN, L. A., and THOMAS, C.M. **Inorg. Chem.**, 52, 4802, 2012.
- [102]. TAYLOR, I. F., GRIFFITH, E. A. H., AMMA, E. L., **Acta Cryst.**, B32, 653, 1976.
- [103]. ANDRIANOV, V. G., STRUCHKOV, Y. T., BARANETZKAYA, N. K., SETKINA, V. N., KURSANOV, D. N. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 101, p. 209-214, 1975.
- [104]. MAREZIO, M., REMEIKA, J. P. **J. Chem. Phys.**, 46, 1862, 1967.
- [105]. BLOOR, L. G., CARMALT, C. J., PUGH, D. Single-source precursors to gallium and indium oxide thin films. **Coordination Chemistry Reviews**, v 255, p. 1293–1318, 2011.

APÊNDICE A



Apêndice A: Propriedades eletrônicas e energéticas das estruturas de estabilidade intermediária, obtidas em alguns cálculos com o nanotubo de InN. Sendo que (a) foi obtida em todas as configurações iniciais, onde o FeCl_3 foi colocado externamente ao nanotubo, exceto na configuração inicial em que o Fe foi colocado sobre o In, (b) e (c) ocorreram quando o FeCl_3 foi colocado no centro do nanotubo perpendicular e paralelo ao eixo do comprimento, respectivamente, e (d) ocorreu em todas as configurações iniciais, onde o CrO_3 foi colocado externamente ao nanotubo, exceto a configuração em que o CrO_3 foi colocado no centro do hexágono. A imagem de cada estrutura está representado à esquerda, onde as bolinhas azul, marrom, laranja, verde, cinza e vermelha representam, os átomos de N, In, Fe, Cl, Cr e O, respectivamente. E à direita está plotado a PDOS de cada sistema com as informações mais relevantes de cada estrutura.

APÊNDICE B



Apêndice B: Propriedades eletrônicas e energéticas das estruturas de estabilidade intermediária encontradas em alguns sistemas com o nanotubo de GaP interagindo com FeCl_3 e CrO_3 . Sendo que (a) e (d) foram obtidas quando o FeCl_3 e o CrO_3 , respectivamente, foram colocados no centro do nanotubo perpendicular ao eixo do comprimento, enquanto que (b) e (e) foram obtidos paralelos ao eixo do comprimento do nanotubo, (c) e (f) foram obtidos apenas na configuração inicial onde o FeCl_3 e o CrO_3 , respectivamente, foram colocados no centro do hexágono. A imagem de cada estrutura está representada na parte de baixo, onde as bolinhas laranja claro, rosa claro, laranja escuro, verde, cinza e vermelha representam, os átomos de Ga, P, Fe, Cl, Cr e O, respectivamente. E na parte de cima está plotado a estrutura de bandas de cada sistema contendo todas as informações mais relevantes de cada estrutura.