



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
AGÊNCIA DE INOVAÇÃO, EMPREENDEDORISMO, PESQUISA,
PÓS-GRADUAÇÃO E INTERNACIONALIZAÇÃO - AGEUFMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA/CCET

SARA RUTH RAMOS ROCHA

**Bundles de Nanotubos de Carbono Intercalados com átomos de Rb e Cs:
uma abordagem *ab initio***

São Luís

2022

SARA RUTH RAMOS ROCHA

**Bundles de Nanotubos de Carbono Intercalados com átomos de Rb e Cs: uma
abordagem *ab initio***



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

Orientadora: Profa. Dra. Silvete Coradi Guerini.

São Luís

2022

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

Rocha, Sara Ruth Ramos.

Bundles de Nanotubos de Carbono Intercalados com átomos de Rb e Cs: uma abordagem ab initio / Sara Ruth Ramos Rocha. - 2022.

92 f.

Orientador(a): Silvete Coradi Guerini.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Física/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

1. Bundles. 2. DFT. 3. Intercalação. 4. Propriedades eletrônicas. I. Guerini, Silvete Coradi. II. Título.

Sara Ruth Ramos Rocha

**Bundles de Nanotubos de Carbono Intercalados com átomos de Rb e Cs: uma
abordagem *ab initio***

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

Aprovado em: 28/07/2022

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Silvete Coradi Guerini (Orientadora)
Universidade Federal do Maranhão - PPGF/UFMA

Prof. Dr. Jordan Del Nero
Universidade Federal do Pará - UFPA

Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Junior
Universidade Federal do Maranhão - PPGQuim/UFMA

São Luís

2022

DEDICATÓRIA

*À minha querida mãe Maria (in memoriam),
cujo cuidado e empenho em me educar sempre
veio em primeiro lugar. Minha eterna gratidão.*

“Ainda que a minha mente e o meu corpo enfraqueçam, Deus é a minha força, Ele é tudo o que sempre preciso”.

Salmos 73:26

AGRADECIMENTO

Agradeço, primeiramente a Deus por me conceder saúde, sabedoria e coragem para seguir sempre em frente. Por ser minha força, renovando-me todos os dias para que eu não desistisse do meu propósito, apesar dos pesares. Obrigada por ter sido fiel, por nunca ter me desamparado e por ser essencial em minha vida. A ti, Senhor, toda honra e toda glória.

À minha mãe Maria (*in memorian*) pela criação, dedicação, apoio e incentivo durante toda a minha vida. Obrigada pelo amor incondicional, carinho e ensinamentos que me fazem querer ser uma pessoa melhor a cada dia. Por sempre acreditar em mim, e não medir esforços para a concretização dos meus sonhos. Meu amor por você é infinito. Saudades eterna.

À minha tia Marinalda (*in memorian*) pelo carinho, dedicação e incentivo. Obrigada por ensinar valores preciosos como: a humildade, a empatia, a solidariedade e o respeito ao próximo. Com você aprendi muito e sou grata a Deus por ter feito parte de sua vida.

Aos meus irmãos Filomena, Eliezer, Ronaldo, Francisco (*in memorian*), Robert (*in memorian*) e Antônio (*in memorian*) pelo apoio incondicional, incentivo e amizade. Obrigada por sempre estarem comigo.

À professora Silvete Guerini pela orientação e confiança. Obrigada por ter me estendido a mão em um dos momentos mais difíceis da minha vida, pela paciência e por não medir esforços para a realização deste trabalho.

Ao meu amigo Leandro, que conheço desde a graduação, e que levarei para o resto da vida. Obrigada pelo incentivo, paciência e, principalmente, por me ajudar em todos os momentos que precisei. Sou muito grata a você meu amigo.

Aos colegas do Laboratório de Simulação (LSIM), Tony e Andreik. E aos colegas do Laboratório de Biofísica e Nanosistemas (LBN).

Aos professores Jerias Batista e Luciana Magalhães, pelos ensinamentos e por todo o aprendizado adquirido no LBN.

Aos meus amigos Shirleane, Nonato, Socorro e Leidy, agradeço a amizade e companheirismo. Assim como, a minha afilhada Anny e meu sobrinho Davi, que com amor e carinho tornam a minha vida mais leve. Amo vocês.

À Universidade Federal do Maranhão (UFMA) pela oportunidade da realização do curso de Pós-Graduação em Física e a todos os professores que contribuíram para esta formação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de estudo.

Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigada!

RESUMO

Neste trabalho estudamos a inserção de zero, um, três e seis átomos de Rubídio/Césio em uma rede hexagonal de bundles de nanotubos de carbono (17,0) usando cálculos *ab initio*, baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), implementado no código SIESTA. Para o termo de troca-correlação foram utilizadas as aproximações LDA e GGA. Observou-se através da energia de intercalação que os sistemas são estáveis e apresentam, em módulo, energia de intercalação mais elevados na aproximação LDA. As propriedades eletrônicas destes sistemas são analisados através das estruturas de bandas e da densidade de estados projetada (PDOS). Os resultados mostram que a quantidade de átomos de Rb/Cs inseridos no bundle modifica as estruturas de bandas e o nível de Fermi é deslocado para uma região de maior densidade de estados. À medida que aumentamos o número de átomos intercalados no b-CNT, o nível de Fermi é deslocado para a banda de condução. A análise das propriedades eletrônicas, tanto para Rb/b-CNT quanto para Cs/b-CNT, indicam que as características semicondutoras dos bundles de nanotubos de carbono (17,0) não são preservadas quando são intercalados com Rb/Cs, passando a apresentar caráter metálico.

Palavras-chave: bundles, DFT, intercalação, propriedades eletrônicas.

ABSTRACT

In this work we study the insertion of zero, one, three and six rubidium and cesium atoms in the hexagonal lattice of (17,0) carbon nanotubes bundles using *ab initio* calculations, based on Density Functional Theory (DFT), implemented in the SIESTA code. For the exchange-correlation term, the LDA and GGA approximations were used. It was observed through the interleaving energy that the systems are stable and present, in modulus, higher interleaving energy in LDA approximation. The electronic properties of these systems are analyzed through band structures and projected density of states (PDOS). Results show that the quantity of Rb/Cs atoms inserted in the bundle modifies the band structures and the Fermi level is shifted to a region of higher density of states. As we increase the number of atoms intercalated in the b-CNT, the Fermi level is shifted to the conduction band. Analysis of the electronic properties, both the Rb/b-CNT and Cs/b-CNT, indicates that the semiconducting characteristics of the (17,0) carbon nanotubes bundles aren't preserved when they are intercalated with Rb/Cs, starting to present a metallic character.

Keywords: bundles, DFT, intercalation, electronic properties.

LISTA DE FIGURAS

1.1	Esquema da formação de nanotubo de carbono a partir da folha de grafeno. . . .	6
1.2	Esquemática da estrutura dos nanotubos de carbono. (a) nanotubo de parede única e em (b) nanotubo de paredes múltiplas.	7
1.3	Definição de vetores base para os nanotubos de carbono e determinação do vetor quiral \vec{C}_h	8
1.4	Estruturas geométricas de CNTs: (a) armchair, (b) zig-zag e (c) quiral.	9
1.5	Relações de dispersão de energia: (a) gráfico da dispersão eletrônica π e π^* do grafeno ao longo dos pontos de alta simetria (K, M e Γ), (b) enfatiza os pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin do grafeno e (c) a dispersão linear perto do ponto K.	13
1.6	(a) Rede hexagonal da folha de grafeno. A célula unitária está definida pelos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . (b) Rede recíproca. A região hachurada representa a primeira zona de Brillouin, os pontos de alta simetria (K, M e Γ) e os vetores da rede recíproca \vec{b}_1 e \vec{b}_2	13
1.7	Vetores da rede recíproca de um nanotubo de carbono.	15
1.8	Densidade de estados eletrônicos unidimensional para nanotubos (a) semicondutores e (b) metálicos.	19
1.9	Tipos de funcionalização para os CNTs (a) funcionalização do grupo com defeitos, (b) funcionalização covalente com a parede lateral do CNT, (c) funcionalização não-covalente com surfactantes, (d) funcionalização não-covalente com polímeros e (e) preenchimento da cavidade do CNT, por exemplo, com o C_{60}	21
2.1	Ciclo de autoconsistência da DFT.	37
2.2	Esquemática do método das pseudofunções de onda e dos pseudopotenciais.	42
3.1	(a) pacotes de CNTs (bundles), (b) imagem SEM de bundles de CNT e (c) imagem TEM da seção transversal de um bundle de CNT.	51
3.2	Zona de Brillouin de uma rede hexagonal, com altos pontos de simetria.	52

- 3.3 Esquema do bundle de nanotubo de carbono (17,0) intercalado com (a) zero átomo (b) 1 átomo de Rb/Cs por CNT por célula unitária, (c) 3 átomos de Rb/Cs por CNT por célula unitária e (d) 6 átomos de Rb/Cs por CNT por célula unitária. 52
- 3.4 Estrutura de banda e a densidade de estados projetada do b-CNT puro. A linha azul tracejada representa o nível de Fermi. 54
- 3.5 Estrutura de bandas e a Densidade de estados projetada do b-CNT com: (a)-(b) 1 átomo de Rb, (c)-(d) 3 átomos de Rb e (e)-(f) 6 átomos de Rb intercalados. As linhas pretas e vermelhas na PDOS correspondem aos estado dos átomos de C e Rb, respectivamente. A linha azul tracejada representa o nível de Fermi. . . . 55
- 3.6 Estrutura de bandas e PDOS do sistema b-CNT com: (a)-(b) um átomo de Cs, (c)-(d) três átomos de Cs e (e)-(f) seis átomos de Cs intercalados. As linhas pretas e vermelhas na PDOS correspondem aos estado dos átomos de C e Cs, respectivamente. A linha azul tracejada representa o nível de Fermi. 57
- 3.7 Gráfico do deslocamento de nível de Fermi em função do número de átomos de Rb e Cs inseridos nos sítios intersticiais do bundle (17,0) na aproximação GGA. 59

LISTA DE TABELAS

- 3.1 Energia de intercalação (E_I), a variação da energia de Fermi (ΔEF) em eV e transferência de carga (CT) com n átomos de Rb intercalados no b-CNT utilizando aproximação GGA e entre parênteses os valores obtidos na aproximação LDA. O sinal positivo na transferência de carga significa que o átomo de Rb doa carga para os átomos de C do b-CNT. 54
- 3.2 Energia de intercalação (E_I), variação da energia de Fermi (ΔEF) em eV e transferência de carga (CT) com n átomos de Cs intercalados no b-CNT utilizando aproximação GGA e entre parênteses os valores obtidos na aproximação LDA. O sinal positivo na transferência de carga significa que o átomo de Cs doa carga para os átomos de C do b-CNT. 56

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CNTs	Nanotubos de Carbono (<i>Carbon Nanotubes</i>)
SWCNTs	Nanotubos de parede simples (<i>Single-walled Carbon Nanotubes</i>)
MWCNTs	Nanotubos de paredes múltiplas (<i>Multi-walled Carbon Nanotubes</i>)
AFM	Microscópio de Força Atômica (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
DOS	Densidade de estados eletrônicos
vHs	Singularidades de van Hove
SDS	Dodecil sulfato de sódio
PS	Poliestireno
vdW	van der Waals
BO	Born-Oppenheimer
HF	Hartree-Fock
DFT	Teoria do Funcional da Densidade (<i>Density Functional Theory</i>)
TF	Thomas-Fermi
TFD	Thomas-Fermi-Dirac
HK	Hohenberg-Kohn
KS	Kohn-Sham
LDA	Aproximação de Densidade Local (<i>Local Density Approximation</i>)
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado (<i>Generalized Gradient Approximation</i>)

PBE	Perdew-Burke-Erzenhof
PW91	Perdew-Wang
BLYP	Becke-Lee-Yang-Parr
OPW	ondas planas ortogonalizadas
PW	ondas planas
HSC	Hamann-Schlüter-Chiang
BHS	Bachelet-Hamann-Schlüter
TM	Troullier-Martins
SIESTA	<i>Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms</i>
LCAO	combinação linear de orbitais atômicos
NAO	orbitais atômicos numéricos (<i>Numerical Atomic Orbitals</i>)
SZ	single- ζ
DZ	double- ζ
MZ	multiple- ζ
DZP	double- ζ mais polarização
b-CNT	bundles de nanotubo de carbono
E_I	energia de intercalação
$E_T[b - CNT]$	energia total BCNT pristine
$E_T[nX]$	energia total dos n átomos de X
ΔEF	variação de energia de Fermi
CT	transferência de carga

LISTA DE SÍMBOLOS

C_{60}	Fulereo
H_2	Hidrogênio
Li	Lítio
K	Potássio
Cs	Césio
Rb	Rubídio
O	Oxigênio
\vec{C}_h	vetor quiral
d_t	diâmetro do tubo
θ	ângulo quiral
\vec{a}_1	vetor de base do grafeno
\vec{a}_2	vetor de base do grafeno
a_{C-C}	distância da ligação carbono-carbono
\vec{T}	vetor de translação
ε_{2p}	energia do orbital $2p_z$
t	integral de transferência
s	integral overlap
π^*	banda de condução
π	banda de valência
$E(\vec{k}_x, \vec{k}_y)$	dispersão de energia
\vec{b}_1	vetor da rede recíproca do grafeno
\vec{b}_2	vetor da rede recíproca do grafeno
\vec{K}_1	vetor da rede recíproca dos CNTs
\vec{K}_2	vetor da rede recíproca dos CNTs
$E_\mu(k)$	dispersão de energia para CNTs

HNO_3	ácido nítrico
H_2SO_4	ácido sulfúrico
N	Nitrogênio
B	Boro
Ga	Gálio
Sn	Estanho
Ge	Germânio
\hat{H}	operador Hamiltoniano
$\Psi(\vec{r}, \vec{R})$	função de onda
$\hat{T}_n(\vec{R})$	energia cinética nuclear
$\hat{T}_e(\vec{r})$	energia cinética eletrônica
$\hat{V}_{ne}(\vec{r}, \vec{R})$	energia de atração elétron-núcleo
$\hat{V}_{ee}(\vec{r})$	energia de repulsão elétron-elétron
$\hat{V}_{nn}(\vec{r}, \vec{R})$	energia de repulsão núcleo-núcleo
M_α	massa do núcleo α
R_α	raio nuclear
r_i	raio eletrônico
Z_α	carga do núcleo α
Z_β	carga do núcleo β
$\psi(\vec{r}; \vec{R})$	função de onda dos elétrons
$\phi(\vec{R})$	função de onda dos núcleos
\hat{H}_{ele}	Hamiltoniano eletrônico
$\hat{H}_{nuclear}$	Hamiltoniano nuclear
E	energia total do sistema
$E_{ele}(\vec{R})$	potencial externo para o movimento nuclear
ρ	densidade eletrônica
E_o	energia do estado fundamental
$\hat{\rho}(r)$	operador densidade eletrônica

\hat{V}	operador de potencial externo
$F[\rho(r)]$	funcional universal
$\rho_o(r)$	densidade do estado fundamental
ψ_o	função de onda do estado fundamental
$v_{ext}(r)$	potencial efetivo
$G[\rho(r)]$	funcional universal
$T_o[\rho]$	energia cinética do sistema não interagente
$E_{xc}[\rho]$	energia de <i>exchange</i> -correlação
μ	potencial químico
$v_{xc}[\rho]$	potencial de <i>exchange</i> -correlação
$\phi_i(r)$	função de onda de cada partícula
$v^{KS}[\rho]$	potencial efetivo de KS
\hat{h}^{KS}	Hamiltoniano de KS
v_H	potencial de Hartree
$\varepsilon_{xc}^h[\rho(r)]$	funcional de <i>exchange</i> -correlação de um gás homogêneo
ε_x	funcional de <i>exchange</i>
ε_c	funcional de correlação
r_s	raio de Wigner
r_c	raio de corte
ϕ_c	função de onda de estado do caroço
E_c	autovalores dos estados do caroço
\hat{V}_R	operador potencial repulsivo
\hat{V}^{PS}	pseudopotencial
$R_l(r)$	pseudofunção radial
ε_l	autovalor de energia de valência
$V[\rho(r)]$	potencial autoconsistente
r_{DZ}	raio externo

SUMÁRIO

Introdução	1
1 Nanotubos de Carbono	5
1.1 Estrutura Atômica dos CNTs	6
1.2 Propriedades Eletrônicas	11
1.3 Densidade de Estados Eletrônicos	18
1.4 Funcionalização do CNTs	20
2 Metodologia	24
2.1 Teoria do Funcional da Densidade	27
2.2 Termo de Troca e Correlação	38
2.2.1 Aproximação da Densidade Local	38
2.2.2 Aproximação do Gradiente Generalizado	40
2.3 Pseudopotencial	41
2.3.1 Pseudopotencial de Norma Conservada	44
2.4 Funções de Bases Atômicas	47
3 Resultados e Discussão	50
3.1 Bundle de nanotubo de carbono (17,0) intercalado com Rb	53
3.2 Bundle de nanotubo de carbono (17,0) intercalado com Cs	56
4 Considerações Finais	60
REFERÊNCIAS	62

Introdução

A Nanotecnologia é um conjunto de atividades ou mecanismos, em escala atômica e molecular, que permite a criação e a manipulação controlada de estruturas ou partículas, em uma ou mais dimensões, na faixa de 1-100 nm^[1]. Essas pequenas estruturas, também conhecidas como nanopartículas, assumem propriedades e funções que diferem significativamente daquelas observadas na escala macroscópica, diferenciando-se de materiais denominados de *bulk*, cujas propriedades físicas e químicas são determinadas por seu tamanho e morfologia. Ademais, devido ao seu tamanho pequeno, a solubilidade aprimorada, a adaptabilidade da superfície e as suas multifuncionalidades, as nanopartículas vem sendo amplamente empregada nas mais diversas aplicações e ramos da ciência^{[2][3]}.

Na década de 1980, a nanotecnologia cresceu consideravelmente, principalmente, em razão do surgimento dos fulerenos (C₆₀) que foram desenvolvidos por Harold W. Kroto, Richard E. Smalley e Robert Curl em 1985^[4]. Posteriormente, em 1991, os nanotubos de carbono (CNTs) foram sintetizados por Sumio Iijima^[5]. Desde a sua descoberta, os CNTs vêm despertando interesse científico e tecnológico devido as suas excelentes propriedades eletrônicas, estruturais, mecânicas, elétricas e térmicas, com aplicações diretas nas áreas de energia^[6], medicina^{[7][8]} e na indústria^[9].

Os nanotubos de carbono (CNTs) são estruturas cilíndricas ou tubos ocos formados por átomos de carbono com proporções nanométricas, que podem variar com comprimentos nas faixas de micrômetros até centímetros e com diâmetros na faixa de nanômetros^[10]. A estrutura eletrônica dos CNTs depende da direção do enrolamento das folhas de grafeno e, devido a razão comprimento/diâmetro pode ser considerado uma estrutura unidimensional^[11]. Apresentam baixa reatividade e, desta forma, também, podem ser classificados como estáveis^[11]. Esses materiais apresentam propriedades únicas devido à combinação de sua dimensionalidade, estrutura e topologia. Além disso, são versáteis em termos de propriedades e, principalmente, para a potencialização.

As propriedades dos nanotubos de carbono podem ser potencializadas modificando sua estrutura original através de processos de funcionalização. A funcionalização consiste em técnicas que permitem desde a adsorção física de moléculas na superfície dos CNTs à formação de ligações covalentes entre os átomos de carbono dos CNTs e átomos de outros compostos químicos. Desta forma, átomos e/ou moléculas podem ser adsorvidos ou ligados aos nanotubos alterando suas propriedades originais, o que propicia para o surgimento de novas propriedades^{[12][13][14]}. Ademais, essas moléculas quimicamente ligadas aos nanotubos podem ajudar na interação de CNTs com moléculas orgânicas e biológicas^[15], como fármacos ou moléculas tóxicas^{[16][17]}, assim como outros grupos químicos, vírus e bactérias^[18].

Os CNTs funcionalizados podem ter propriedades eletrônicas e mecânicas que se diferem substancialmente dos nanotubos não funcionalizados. Essas estruturas modificadas quimicamente, devido a sua resistência e flexibilidade mecânica, são usadas na fabricação de diferentes dispositivos como: emissores de elétrons para mostradores, sensores de gases e biológicos, pontas de cantilévers para Microscópio de Força Atômica (do inglês, *Atomic Force Microscopy* – AFM), conversores de energia, dispositivos de armazenamento de dados e miniaturização de circuitos eletrônicos^[19]. Além disso, quando são combinados com outros materiais, do tipo polímeros e fibras, os CNTs servem como elementos de reforço na formação de compósitos com excelentes propriedades mecânicas^[20].

Nos últimos anos, os CNTs funcionalizados por metais tem atraído muita atenção da comunidade científica, com grande potencial para aplicações em armazenamento de Hidrogênio (H_2) ou recipientes solventes de poluentes^{[21][22]}, sensores químicos e nanodispositivos. Devido a sua estabilidade química, grande área de superfície, por ser oco e de massa leve^[23], os CNTs são adequados para o armazenamento de H_2 . Os CNTs, são um excelente candidato para o armazenamento de H_2 , pois sua estrutura cilíndrica aumenta tanto a capacidade de adsorção quanto a capacidade de armazenamento. O H_2 pode ser armazenado em feixes de CNTs, onde as moléculas de H_2 são fisissorvidas nas superfícies externas ou nos espaços intersticiais separando as distâncias intertubos, sob alta pressão de gás hidrogênio^{[24][25][26]}. Além do mais, como forma de alterar o potencial de adsorção de moléculas dentro e fora dos nanotubos, os CNTs podem ser dopados com metais alcalinos^[27].

A adsorção dos metais nos CNTs pode levar a alteração de suas propriedades elétricas e químicas. Os metais de transição e os metais alcalinos têm sido frequentemente usado como *adatoms* para modificar os CNTs^{[28][29]}. Um modo de aumentar sua atividade química é reves-

tindo a superfície da parede lateral dos CNTs com metais^{[30][31]}, outra forma é diminuindo sua função trabalho adsorvendo átomos de metais alcalinos em CNTs capeados, pois são mais estáveis que os abertos^{[32][33]}. Além da condutividade elétrica, uma outra propriedade física de grande interesse no estudo dos nanotubos é a função trabalho. Shan e colaboradores mostraram, por meio de cálculos *ab initio*, que as funções trabalho dos SWCNTs são próximas da função trabalho do grafite e dependem da quiralidade e do diâmetro do tubo, principalmente quando o diâmetro é menor que 1 nm^{[34][35]}. Para os MWCNTs a funções trabalho são estimadas a partir das funções trabalho e estruturas eletrônicas dos SWCNTs que os constituem^{[36][37]}.

Diminuir ou modular as funções trabalho dos CNTs é relevante para controlar as propriedades de interface entre os CNTs e outros materiais. Além disso, afeta no desempenho de dispositivos, incluindo as propriedades de emissão de campo^[38]. Tanto resultados teóricos quanto experimentais, indicam que as funções trabalho dos CNTs são bruscamente reduzidas na adsorção de metais alcalinos, levando a um aumento significativo na emissão de campo^[39]. Estudos relatam que após o tratamento com Lítio (Li) e Potássio (K), as funções trabalho dos CNTs diminuíram, melhorando assim a emissão de elétrons de campo^{[40][41][42]}. Assim como, as funções trabalho de SWCNTs e MWCNTs diminuem bruscamente após o tratamento com o Cs^{[43][44]}. Cálculos teóricos^{[33][45][46]} demonstraram que a adsorção ou intercalação de metais alcalinos diminui drasticamente as funções trabalho dos CNTs.

Os CNTs intercalados com metais alcalinos é um sistema composto com uma variedade de propriedades eletrônicas facetadas^{[47][48]}, afetando substancialmente suas propriedades eletrônicas. Em SWCNTs os átomos de metais alcalinos são intercalados nos feixes entre os nanotubos individuais, enquanto que para MWCNTs são intercalados entre camadas vizinhas dentro do tubo, se caso houver defeitos neles^{[45][49]}. Investigações de absorção óptica e estudos de Espectroscopia Raman realizados em SWCNT dopados com metais alcalinos, revelaram transferências de elétrons do metal alcalino para o nanotubo de carbono, assim como em CNTs intercalados com Potássio (K) e Rubídio (Rb)^{[50][51]}. Esta característica despertou interesse na comunidade científica em investigar as propriedades estruturais e eletrônicas dos CNTs intercalados com outros metais alcalinos.

O estudo dos metais alcalinos tem mostrado grandes perspectivas de aplicação no campo de armazenamento de energia^{[52][53][54]}. Estudos apontam que dispositivos como baterias de íons Li, Na e K (LIBs, SIBs e KIBs) foram realizados com sucesso, enquanto LIBs e CIBs (baterias de íons Cs) já estão sendo comercializadas^{[55][56]}. Recentemente, Kang e McGilligan mostraram que

baterias de íons Rb (RIBs) são a fonte de átomos de Rb de sistemas físicos de átomos frios^{[57][58]}, sendo considerada uma das principais tecnologias para a miniaturização destes sistemas. A maioria dos padrões e sensores de átomos frios miniaturizados usam Rb e Cs, pois baterias à base destes metais alcalinos podem tornar esses padrões e sensores quânticos mais adaptáveis ao ambiente^{[59][60]}. Além disso, os sais de Rb e Cs foram estudados como aditivos eletrolíticos para melhorar a eficiência do ciclo de ânodos de Li e grafite em LIBs^[61]. Da mesma maneira que, íons de Rb e Cs são usados como aditivos eletrolíticos para baterias de íons Na (SIBs), no qual íons Rb^+ e Cs^+ modificam significativamente a interface do eletrolítico sólido^[61].

Neste trabalho, iremos realizar cálculos *ab initio* para analisar as alterações nas propriedades eletrônicas, estruturais e energéticas de bundles de nanotubos de carbono intercalados com átomos de Rubídio (Rb) e Césio (Cs). O Rb é um elemento metálico macio, leve, dúctil e branco prateado^[62]. O Cs, é um metal macio e dúctil, de cor branco prateado (puro) e dourado quando há alterações na sua superfície por minúsculos traços de Oxigênio (O)^[63]. Ambos os elementos são pertencentes ao grupo dos metais alcalinos. Lee e colaboradores demonstraram que a condutividade elétrica de bundles SWCNTs aumenta sensivelmente através de dopagem com átomos de metais alcalinos^[64]. Desta forma, a realização de cálculos de estruturas eletrônicas de bundles SWCNTs intercalados com Rb e Cs pode nos levar a sistemas potencialmente interessantes, com potencial aplicação nas mais diversas áreas de conhecimento.

Esta dissertação está dividida da seguinte maneira: No capítulo 1, descrevemos os nanotubos de carbono, suas propriedades, densidade de estados e funcionalização. No capítulo 2, é abordada a metodologia usada, o que inclui uma breve discussão sobre a equação de Schrödinger, uma introdução sobre a Aproximação de Born-Oppenheimer, Teoria do Funcional da Densidade, Pseudopotenciais e Funções de bases atômicas. No capítulo 3, apresentamos os resultados dos cálculos *ab initio* dos bundles SWCNTs intercalados com Rb e Cs usando a Teoria do Funcional da Densidade obtidos no programa SIESTA e as análises dos sistemas estudados. Por fim, no capítulo 4, são apresentadas as considerações finais deste trabalho.

Capítulo 1

Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono (do inglês, *Carbon Nanotubes* - CNTs), são alótropos de carbono com uma estrutura cilíndrica, sintetizados pela primeira vez pelo japonês Sumio Iijima em 1991^[5] durante os estudos da superfície de eletrodos de grafite que foram utilizados na síntese de fulerenos^[4]. São estruturas formadas por arranjos hexagonais de átomos de carbono que originam pequenos cilindros, com simetria axial e uma conformação espiral designada pela quiralidade.

Os CNTs são compostos exclusivamente por uma camada singular de carbono ligados entre si com configuração inteiramente de orbitais com hibridização do tipo sp^2 , semelhante as ligações do grafite. Didaticamente, os CNTs podem ser considerados como uma folha de grafeno enrolada em forma de tubo, com um átomo de espessura, isto é, são estruturas dispostas numa série de anéis de benzeno condensados, que enrolados longitudinalmente formam estruturas tubulares, como mostra a Figura 1.1. Estas partículas apresentam diâmetros na ordem de nanômetros e comprimentos na ordem de micrômetros^[10]. Ademais, possuem uma grande área de superfície e originam estruturas leves e de grande resistência mecânica, e são considerados fibras mais resistentes da natureza com um módulo de Young 1000 vezes maior que a do aço e com uma resistência a tensão de aproximadamente 1 GPa^[65]. Suas propriedades físicas podem variar significativamente dependendo da estrutura microscópica do tubo. Além disso, possuem caráter metálico ou semicondutor e podem suportar correntes de até $250\mu A$ ^[66].

As propriedades dos nanotubos de carbono são intrínsecas e de grande importância, principalmente, na nanotecnologia, assim como na óptica, na eletrônica e no campo da ciência dos materiais, devido as suas propriedades de condução térmica, mecânica e elétrica, cujas aplicações possibilitam inúmeras melhorias nas estruturas dos mais diversos materiais.

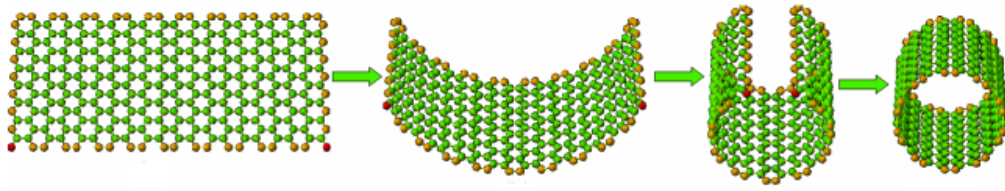


Figura 1.1: Esquema da formação de nanotubo de carbono a partir da folha de grafeno.

Fonte: Couto (2006) ^[67].

1.1 Estrutura Atômica dos CNTs

Do ponto de vista estrutural, os CNTs podem ser divididos em dois grupos: os nanotubos de carbono de parede simples (do inglês *Single-walled Carbon Nanotubes* - SWCNTs) e os nanotubos de paredes múltiplas (do inglês *Multi-walled Carbon Nanotubes* MWCNTs) ^[68].

Os SWCNTs foram descobertos em 1993, por dois grupos de pesquisa independentes, por Iijima e Ichihashi da NEC Corporation ^[69] e Bethune e alguns colaboradores da IBM ^[70]. São uma classe especial de materiais de carbono conhecidos como materiais unidimensionais, que são formados por uma única camada de grafeno enrolada em si mesma para formar estruturas tubulares ocas, curvas e não retas, cujos extremos são fechados por hemisférios de fulerenos. Ademais, apresentam diâmetros compreendidos entre 0,4 e 2 nm e comprimentos de 20-1000 nm ^{[10][71]}. Os MWCNTs, originalmente observados por Sumio Iijima em 1991 ^[5], são estruturas unidimensionais formadas por duas ou mais camadas simples de cilindros coaxiais de grafeno, cujas extremidades são fechadas, também, por hemisférios de fulerenos, que em geral, apresentam defeitos devido a presença de pentágonos e heptágonos. A distância de separação entre essas camadas está entre 0,34-0,36 nm, sendo próxima ao espaçamento das camadas de grafite que é de 0,335 nm ^[72]. Os MWCNTs possuem diâmetros de 1,4-100 nm, maiores que os SWCNTs, e comprimentos que variam desde décimos de nanômetros até vários micrômetros ^[72]. A Figura 1.2, mostra a esquematização das diferentes estruturas dos CNTs.

A estrutura dos nanotubos de carbono é univocamente definida pelo vetor quiral (\vec{C}_h), que ao enrolar a folha de grafeno, cobre toda a circunferência do tubo. A maneira pela qual o grafeno é enrolado determina a estrutura dos nanotubos e suas propriedades físicas. Portanto, existem dois parâmetros estruturais importantes para o estudo dos nanotubos, associados as suas propriedades, os quais são: o diâmetro do tubo (d_t), e o ângulo quiral (θ), também conhecido

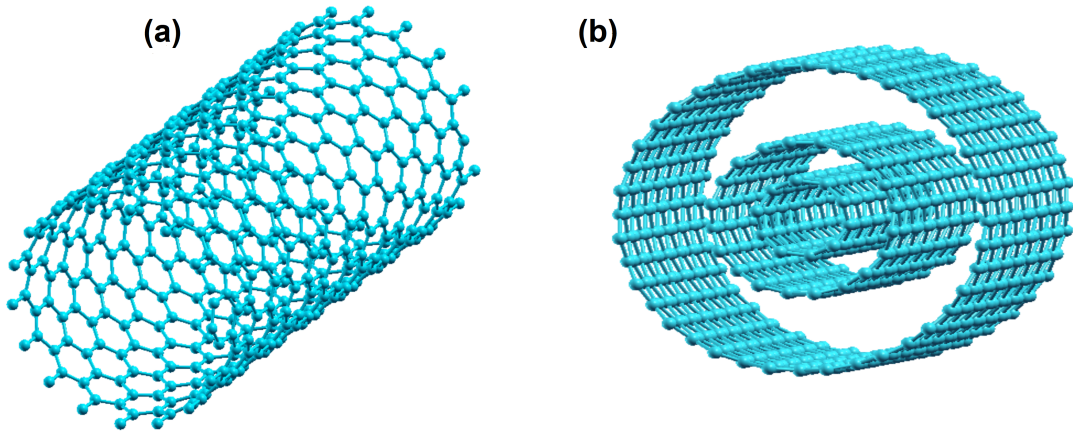


Figura 1.2: Esquemática da estrutura dos nanotubos de carbono. (a) nanotubo de parede única e em (b) nanotubo de paredes múltiplas.

como ângulo de helicidade ou quiralidade. A quiralidade dos nanotubos, que indica a disposição dos átomos de carbono ao longo da superfície do tubo, pode ser definida em função dos vetores de base \vec{a}_1 e \vec{a}_2 de uma rede de grafeno, onde o vetor quiral \vec{C}_h é dado pela combinação linear deles, como mostra a Figura 1.3. Desta forma, segundo a notação de Hamada $(n,m)^{[73]}$, temos:

$$\vec{C}_h = (n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) \quad (1.1)$$

sendo n e m números inteiros arbitrários. Os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 possuem módulos iguais dados por:

$$\vec{a} = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3} \times a_{C-C} \quad (1.2)$$

em que a_{C-C} é a distância da ligação carbono-carbono na folha de grafite igual a 1,42 Å. Nos nanotubos de carbono esse valor é de 1,44 Å^[74].

O vetor quiral \vec{C}_h define a direção do enrolamento e a posição dos sítios. Os índices n e m caracterizam a estrutura dos nanotubos, definindo não só sua geometria, mas também as suas propriedades. Desta forma, devido a simetria hexagonal de sua rede, pode-se considerar somente $n \geq m$ e $n > 0$ em $\vec{C}_h(n, m)$ para a quiralidade dos nanotubos^[74].

Desprezando os efeitos de curvatura no comprimento das ligações $C - C$, o diâmetro do nanotubo pode ser determinado pelo módulo do vetor quiral, que mede a circunferência de uma seção reta do tubo, e dos índices n e m . Sendo d_t o diâmetro do tubo, o comprimento da

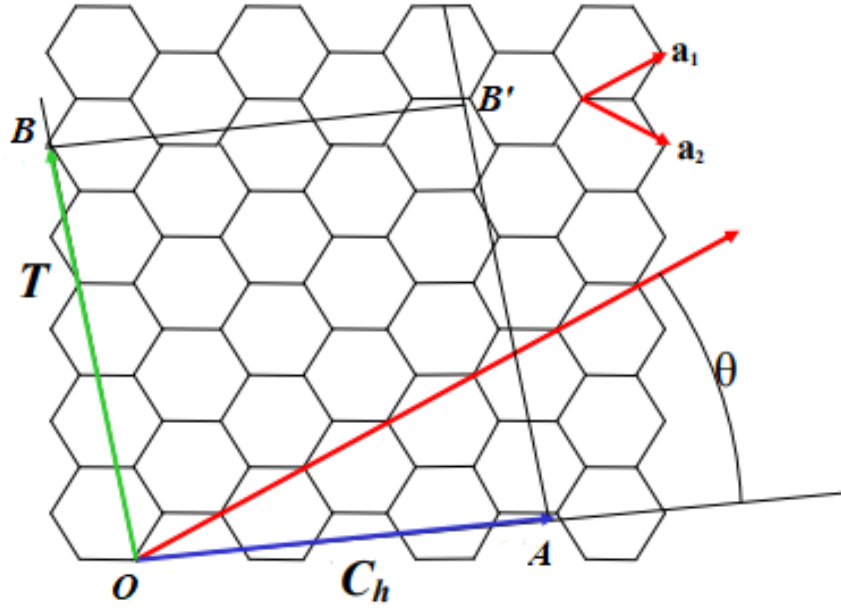


Figura 1.3: Definição de vetores base para os nanotubos de carbono e determinação do vetor quiral \vec{C}_h .

Fonte: R. Saito et al. [74].

circunferência do nanotubo é dado por:

$$|\vec{C}_h| = \pi d_t \quad (1.3)$$

visto que $d_t = \frac{L}{\pi}$, onde L é o perímetro da base do cilindro, temos, em termos de n e m , que o diâmetro do nanotubo é dado pelo comprimento do vetor quiral \vec{C}_h . Portanto:

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{\sqrt{|\vec{C}_h| \times |\vec{C}_h|}}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (1.4)$$

O ângulo quiral (θ) que é definido como o menor ângulo entre o vetor quiral \vec{C}_h e os vetores de base da rede hexagonal no grafeno, pode ser obtido a partir dos índices n e m , dado por:

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{n + \frac{m}{2}}{\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \right) \quad (1.5)$$

Os CNTs podem ser classificados de acordo com o vetor quiral, isto é, de acordo com o ângulo quiral (θ). Os nanotubos com $\theta = 0$, o que ocorre quando $m = 0$, o tubo é classificado como zig-zag, cujos índices são $(n,0)$. Caso o ângulo quiral $\theta = 30^\circ$, quando $n = m$, o tubo é

classificado de armchair, cujos índices são (n,n) . Os tubos armchair e zig-zag são denominados de nanotubos aquirais. Por fim, se o vetor quiral \vec{C}_h estiver em qualquer direção, isto é, se θ variar de 0 a 30° ($0 < \theta < 30^\circ$), os nanotubos são ditos quirais. As três variedades de CNTs são ilustrados na Figura 1.4.

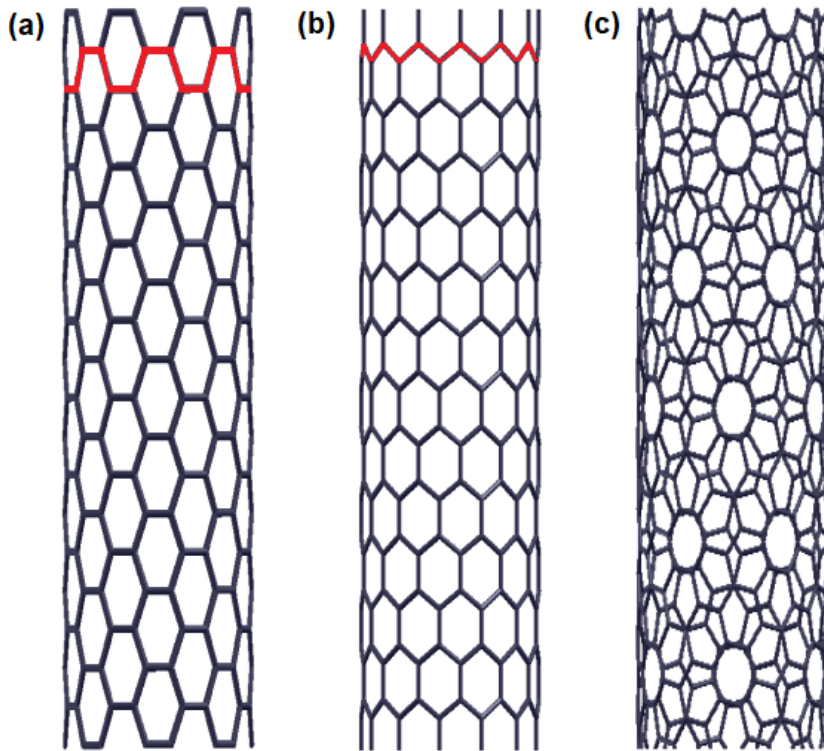


Figura 1.4: Estruturas geométricas de CNTs: (a) armchair, (b) zig-zag e (c) quiral.

A geometria da rede do grafeno e o vetor quiral (\vec{C}_h) do nanotubo determinam seus parâmetros estruturais, tais como o diâmetro do tubo (d_t), a célula unitária e seu número de átomos de carbono, assim como o tamanho e a forma da zona de Brillouin. Para definir a célula unitária de um nanotubo de carbono é necessário determinar, além do vetor quiral (\vec{C}_h), um vetor de translação. O vetor \vec{T} é definido como um vetor unitário de um nanotubo de carbono unidimensional. Este é direcionado paralelamente ao eixo do nanotubo e perpendicular ao vetor quiral (\vec{C}_h), como mostra a Figura 1.3. O vetor de translação pode ser representado em termos dos vetores de base \vec{a}_1 e \vec{a}_2 como:

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

A célula unitária deve ser definida em termos dos índices n e m , onde os termos t_1 e t_2 são expressos em função do par ordenado (n,m) . Para isso, deve-se satisfazer as condições: (i)

com base na relação de ortogonalidade de \vec{C}_h e \vec{T} , isto é, quando $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ e (ii) com relação ao módulo do vetor translação $|\vec{T}|$, onde suas componentes t_1 e t_2 devem ser as menores possíveis^[74]. Estas condições impõem que o vetor \vec{T} une o átomo de origem até o primeiro átomo cristalograficamente idêntico a ele, ao mesmo tempo que a célula mínima de repetição seja gerada na direção do eixo do tubo. Usando a condição (i), temos que a periodicidade translacional ao longo do eixo de um nanotubo infinitamente comprido é dado pelo vetor \vec{T} , ortogonal a \vec{C}_h , definido como:

$$\vec{T} = \frac{(2m+n)}{d_R} \vec{a}_1 - \frac{(2n+m)}{d_R} \vec{a}_2 \quad (1.7)$$

Da condição (ii), obtemos:

$$\begin{cases} t_1 = \frac{(2m+n)}{d_R} \\ t_2 = \frac{-(2n+m)}{d_R} \end{cases} \quad (1.8)$$

sendo d_R o maior divisor comum de $(2m+n)$ e $(2n+m)$, e é expresso por:

$$d_R = \begin{cases} d, & \text{se } (n-m) \text{ não for múltiplo de } 3d. \\ 3d, & \text{se } (n-m) \text{ for múltiplo de } 3d. \end{cases} \quad (1.9)$$

no qual d é o máximo divisor comum de (n,m) . Assim, a célula unitária do nanotubo é definida pela área dada por $|\vec{C}_h \times \vec{T}|$, isto é, os vetores \vec{C}_h e \vec{T} em função dos números inteiros n e m ^[74]. Portanto, a magnitude de \vec{T} é:

$$|\vec{T}| = \sqrt{3} \frac{|\vec{C}_h|}{d_R} \quad (1.10)$$

Esta relação permite obter o número de hexágonos por célula unitária N de um nanotubo de carbono, o que é de suma importância para determinar o número de bandas eletrônicas e fonônicas dos CNTs^[75]. O número de hexágonos por célula unitária é a razão entre a área da célula projetada no plano de grafeno antes do enrolamento, $|\vec{C}_h \times \vec{T}|$, e a área de cada hexágono dada por $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$. Então, o valor de N em função de (n,m) é:

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_R} \quad (1.11)$$

Cada hexágono da rede hexagonal do grafeno contém dois átomos de carbono. Desta forma, o número de átomos de carbono em cada célula unitária do nanotubo de carbono é $2N$.

1.2 Propriedades Eletrônicas

As propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono podem ser obtidas por diferentes métodos. Um dos métodos mais simples de se determinar as estruturas eletrônicas dos CNTs é considerando as propriedades do grafeno^[74]. A estrutura eletrônica do grafeno pode ser obtida através de cálculos baseados no método da ligação forte (do inglês, *tight-binding*)^[76], cujas estruturas são determinantes para se obter tanto as propriedades eletrônicas quanto as propriedades estruturais dos CNTs. Este modelo considera que os elétrons mais próximos de seus respectivos núcleos atômicos estão fortemente ligados a eles e os elementos que descrevem a interação, são dados em termos de parâmetros característicos deste método. No entanto, este modelo mostra restrições ao apresentar as propriedades eletrônicas de alguns materiais de forma restrita, sendo mais usado para estudar as bandas d dos metais de transição, bandas de valência de estruturas cristalinas, como a estrutura do diamante e, estruturas cristalinas de gases inertes^[77]. Para os materiais carbonosos, com exceção do diamante, este modelo leva em consideração apenas os elétrons π , que contribuem para os estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi, fornecendo bons resultados sobre a estrutura eletrônica desses materiais.

O grafeno possui átomos arranjados numa estrutura bem definida em uma rede hexagonal constituída por átomos de carbono, onde cada átomo possui quatro elétrons em sua camada de valência, dois no orbital $2s$, um no orbital $2p_x$ e um no orbital $2p_z$. Quando os átomos de carbono se estruturam para formar a rede hexagonal do grafeno, há uma superposição dos orbitais comuns dos elétrons que orbitam cada átomo. Esta superposição nos orbitais faz surgir um alargamento nos níveis de energia, originando as bandas de energia do diagrama de dispersão^[78]. Do ponto de vista eletrônico os átomos de carbono formam uma configuração com hibridização sp^2 , onde cada átomo de carbono faz três ligações do tipo σ com os átomos vizinhos com interações covalentes e um elétron, com interação fraca, forma ligações do tipo π . Os elétrons do orbital $2p_z$ são chamados elétrons π que está relacionado as propriedades eletrônicas de transporte. As faixas de energias relacionadas a esses orbitais π são mais energéticas, sendo denominadas de banda de energia π do grafite. As bandas de energia π fornecem informações importantes sobre as propriedades de estado sólido do grafeno^[76]. Do modelo *tight-binding*, a banda de energia π

do grafeno pode ser dada por^[74]:

$$E(\vec{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm t\omega(\vec{k})}{1 \pm s\omega(\vec{k})} \quad (1.12)$$

sendo ε_{2p} a energia do orbital $2p_z$, t e s são as integrais de transferência do vizinho mais próximo e overlap entre os átomos vizinhos, respectivamente. Os sinais, na devida ordem, são referentes as bandas de condução (π^*) e de valência (π). E a função $\omega(\vec{k})$ é^[74]:

$$\omega(\vec{k}) = \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2} + 4\cos^2\frac{k_y a}{2}} \quad (1.13)$$

A relação de dispersão de energia é dada por^[74]:

$$E(\vec{k}_x, \vec{k}_y) = \pm t\sqrt{1 + 4\cos\left(\sqrt{3}k_x \frac{a}{2}\right) \cos\left(k_y \frac{a}{2}\right) + 4\cos^2\left(k_y \frac{a}{2}\right)} \quad (1.14)$$

sendo que k_x e k_y podem assumir qualquer valor dentro da primeira zona de Brillouin, não existindo restrições impostas sobre ele. Os elétrons π formam uma estrutura eletrônica composta de uma banda de valência e uma de condução. A banda de valência π refere-se aos estados ligantes da estruturação entre os átomos da célula, enquanto a banda de condução π^* corresponde aos estados antiligantes^[79].

Na figura 1.5 temos a representação da dispersão eletrônica π e π^* do grafeno calculada sobre a primeira zona de Brillouin, cuja inserção mostra a dispersão ao longo dos pontos de alta simetria (K, M e Γ). A curva superior descreve a banda π^* antiligante e a curva inferior a banda π ligante. Nos pontos K da zona de Brillouin a banda de valência toca a banda de condução^[76] gerando uma degenerescência da energia no nível de Fermi. A dispersão das bandas nas vizinhanças do ponto K é linear, desta forma a região próxima ao nível de Fermi é representada em forma de cones opostos que se tocam no vértice do ponto K^[80].

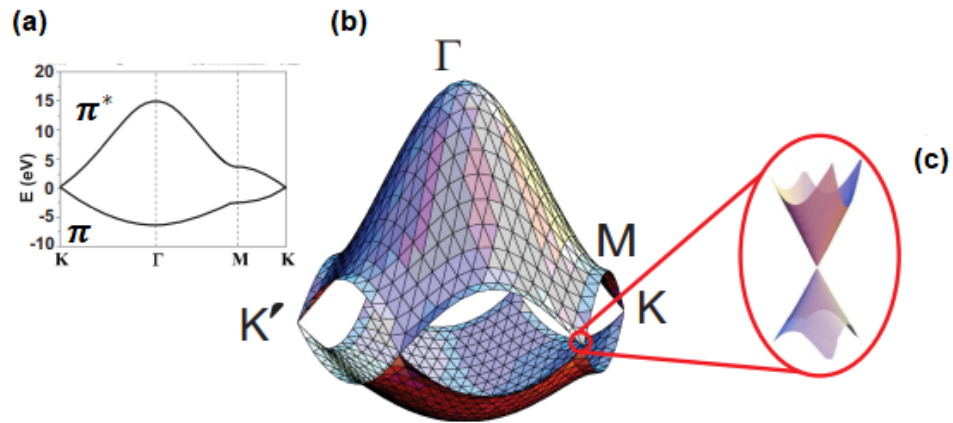


Figura 1.5: Relações de dispersão de energia: (a) gráfico da dispersão eletrônica π e π^* do grafeno ao longo dos pontos de alta simetria (K, M e Γ), (b) enfatiza os pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin do grafeno e (c) a dispersão linear perto do ponto K.

Fonte: Mafra (2012) ^[81].

As propriedades eletrônicas dos CNTs podem ser obtidas a partir da análise da primeira zona de Brillouin do grafeno^[74]. Na figura 1.6 temos ilustração do grafeno no espaço real. A região hachurada na Figura 1.6 (a) representa a célula unitária do grafeno com dois átomos por célula, A e B. A primeira zona de Brillouin do grafeno é um hexágono, como se observa na Figura 1.6 (b), onde \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores unitários no espaço real e, \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores da rede recíproca.

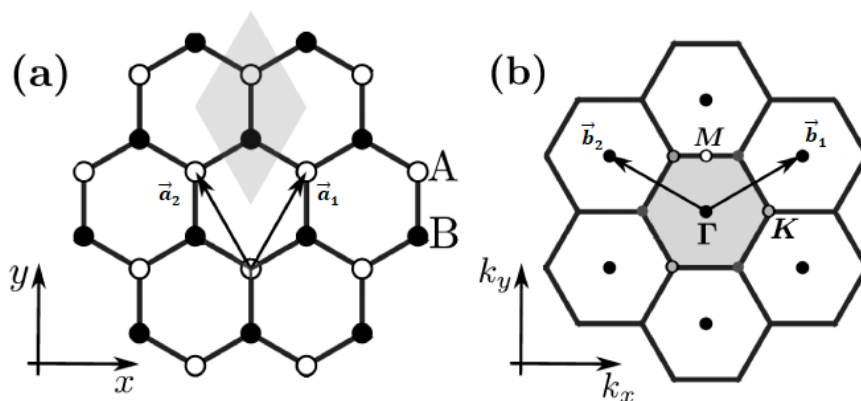


Figura 1.6: (a) Rede hexagonal da folha de grafeno. A célula unitária está definida pelos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . (b) Rede recíproca. A região hachurada representa a primeira zona de Brillouin, os pontos de alta simetria (K, M e Γ) e os vetores da rede recíproca \vec{b}_1 e \vec{b}_2 .

Fonte: Naumis (2017) ^[82].

No plano (x,y) os vetores no espaço real \vec{a}_1 e \vec{a}_2 da rede hexagonal podem ser dados por:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2} \right) \quad (1.15)$$

e

$$\vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{-a}{2} \right) \quad (1.16)$$

Analogamente, os vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 da rede recíproca são:

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right) \quad (1.17)$$

e

$$\vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{-2\pi}{a} \right) \quad (1.18)$$

que correspondem a uma constante de rede de $4\pi/\sqrt{3}a$ no espaço recíproco.

Ao se enrolar uma folha de grafeno, observa-se que os estados eletrônicos permitidos, sofrem restrições devido a uma quantização dos comprimentos de onda associados à função de onda dos elétrons ao longo da circunferência do nanotubo de carbono. Então, apenas são permitidos comprimentos de onda com uma relação de número inteiro com o comprimento da circunferência do nanotubo. Desta forma, a rede recíproca dos CNTs é descrita pelos vetores de onda \vec{K}_1 e \vec{K}_2 , respectivamente, ao longo da circunferência e do eixo do tubo, como mostra a Figura 1.7, em função dos vetores da rede recíproca do grafeno \vec{b}_1 e \vec{b}_2 . Como os nanotubos são longos, os vetores de onda ao longo do eixo são contínuos.

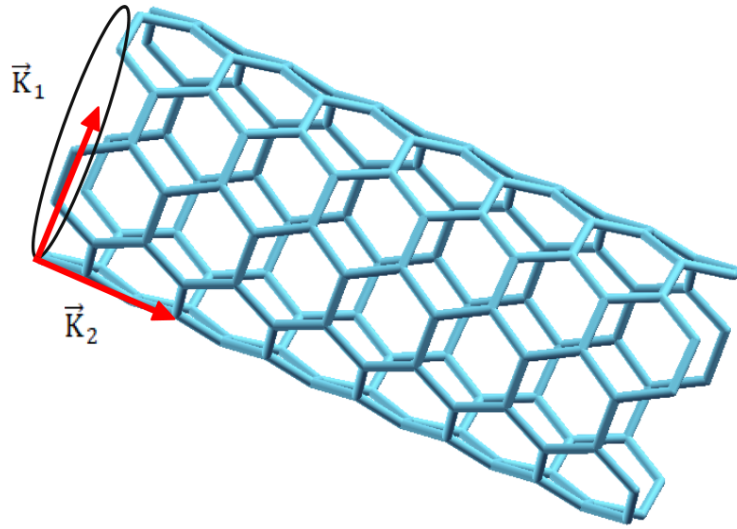


Figura 1.7: Vetores da rede recíproca de um nanotubo de carbono.

A célula unitária do nanotubo de carbono é dada pelo retângulo (OAB'B) gerado pelo vetor quiral \vec{C}_h e o vetor de translação \vec{T} , como podemos ver na Figura 1.3. Os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 são correspondentes ao \vec{C}_h na direção circunferencial e \vec{T} ao longo do eixo do tubo, respectivamente. Então as expressões para \vec{K}_1 e \vec{K}_2 são obtidas a partir da relação:

$$\vec{R}_i \vec{K}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (1.19)$$

com $i = j = 1, 2$. Então:

$$\begin{cases} \delta_{ij} = 1, & \text{se } i = j \\ \delta_{ij} = 0, & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad (1.20)$$

Os termos \vec{R}_i e \vec{K}_j são, respectivamente, os vetores de base da rede no espaço real (\vec{C}_h e \vec{T}) e recíproco. Devido a estrutura unidimensional do nanotubo, apenas \vec{K}_2 é o vetor da rede recíproca com valor contínuo, enquanto \vec{K}_1 resulta em valores discretos de k na direção do vetor quiral \vec{C}_h em razão das condições de contorno periódicas^[83]. Estas relações podem ser dadas da

seguinte maneira:

$$\begin{cases} \vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = 2\pi, & \vec{T} \cdot \vec{K}_1 = 0 \\ \vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 = 0, & \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi \end{cases} \quad (1.21)$$

Portanto, os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 são expressos como:

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N} \left(-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2 \right) \quad (1.22)$$

e

$$\vec{K}_2 = \frac{1}{N} \left(m \vec{b}_1 - n \vec{b}_2 \right) \quad (1.23)$$

a partir do qual verifica-se que \vec{K}_1 é perpendicular a \vec{T} e paralelo a \vec{C}_h , enquanto \vec{K}_2 é paralelo a \vec{T} e perpendicular a \vec{C}_h . Estes vetores determinam a primeira zona de Brillouin do nanotubo, definido como a linha de segmentos paralelos com um comprimento $|\vec{K}_2|$ separados por $|\vec{K}_1|$. A partir das relações da equação 1.8, obtemos os valores para $|\vec{K}_1|$ e $|\vec{K}_2|$, dados por:

$$|\vec{K}_1| = \frac{2}{d_t} \quad (1.24)$$

e

$$|\vec{K}_2| = \frac{2\pi}{|\vec{T}|} \quad (1.25)$$

sendo d_t é o diâmetro do nanotubo.

De acordo com a equação (1.24), dois vetores que diferem por $N\vec{K}_1$ são equivalentes, por isso corresponde a um vetor da rede recíproca do grafeno^[84]. Portanto, N vetores de onda do tipo $\mu\vec{K}_1$ com $\mu = 0, 1, \dots, N-1$ darão origem a N linhas discretas de comprimento \vec{K}_2 e espaçamento \vec{K}_1 , na zona de Brillouin do grafeno^[85]. Devido as condições ao longo do eixo do nanotubo e as condições periódicas ao longo da circunferência, na direção circunferencial os vetores de onda associados a esta direção são quantizados, enquanto os vetores de onda na direção do eixo do tubo permanecem contínuos. Então, os valores permitidos de k na zona de Brillouin são representados por linhas discretas, denominadas linhas de corte^[85], de modo que

os possíveis valores de k sejam dados por:

$$k = \mu \vec{K}_1 + k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} \quad (1.26)$$

em que μ assume valores inteiros $\mu \in \{0, \dots, N - 1\}$ e k assume valores tais que $\frac{-\pi}{|\vec{T}|} < k < \frac{\pi}{|\vec{T}|}$.

Além disso, para qualquer valor de k , a seguinte relação também é válida^[84]:

$$k \cdot \vec{C}_h = 2\pi\mu \quad (1.27)$$

que representa a condição periódica do confinamento quântico ao redor da circunferência do tubo. Logo, apenas estados estacionários com número inteiro μ de comprimento de onda com período $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ são permitidos^[84].

O cálculo da estrutura de banda eletrônica π para o CNT é dado por uma aproximação que é representada pela dobra da zona de Brillouin 2D do grafeno^[84]. Isto se dá seccionando a relação de dispersão de energia do grafeno ao longo das linhas de corte encontradas a partir da equação (1.26). Portanto, a relação de dispersão de energia para os nanotubos é dada por^[74]:

$$E_\mu(k) \approx E_{2Dg} \left(\mu \vec{K}_1 + k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} \right) \quad (1.28)$$

As propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono, em geral, variam com os índices de Hamada (n, m) e com o tipo de configuração estrutural^[67]. A equação (1.28) fornece N pares de curvas, cujos cortes feitos na superfície representa a relação de dispersão de energia do grafeno. Portanto, um CNT é metálico se uma linha de corte passar por um ponto de Dirac (K ou K') da zona de Brillouin cruzando o nível de Fermi, onde as bandas de condução e valência são degeneradas e apresentam gap de energia nulo. Caso contrário, isto é, se a linha de corte não cruzar o ponto de Dirac (K ou K'), surge um gap de energia entre a banda de condução e valência e, então, o CNT exibe comportamento semicondutor. Geometricamente, é possível mostrar que 2/3 dos nanotubos são semicondutores e 1/3 são metálicos^[74]. Matematicamente, para quaisquer índices de pares quirais dos CNT (n, m), usando a condição de periodicidade ao

redor da circunferência do tubo dada na equação (1.27), temos que:

$$K \cdot \vec{C}_h = 2\pi\mu \quad (1.29)$$

onde μ é inteiro e as coordenadas do ponto de Dirac são substituídas por:

$$K = \frac{2\vec{b}_1 + \vec{b}_2}{3} \quad (1.30)$$

Devido as propriedades de simetria do grafeno^{[74][86]}, a condição para um nanotubo ser metálico é dada por:

$$2n + m = 3\mu \quad (1.31)$$

a equação (1.31) também pode ser expressa como:

$$n - m = 3\mu \quad (1.32)$$

sendo μ um número inteiro. A partir destas relações, se $n - m$ for múltiplo de 3 o CNT é metálico, caso contrário é semicondutor. Portanto, verifica-se que todos os nanotubos armchair (n, n) são metálicos e os nanotubos zig-zag $(n, 0)$ apenas se n for múltiplo de 3. Já os nanotubos quirais podem ser metálicos ou semicondutores. Se nos nanotubos zig-zag e/ou quirais, n não for múltiplo de 3, são ditos semicondutores com gap de energia inversamente proporcional ao diâmetro do tubo^{[87][88]}.

1.3 Densidade de Estados Eletrônicos

A densidade de estados eletrônicos (DOS) corresponde ao número de estados eletrônicos em um intervalo de energia, por unidade de comprimento, sendo de extrema importância no estudo experimental e na compreensão das propriedades eletrônicas dos nanotubos. A DOS de um nanotubo de carbono é composta por singularidades, denominadas singularidades de van Hove (vHs), que em sistemas unidimensionais, são caracterizadas por picos de alta densidade de estados eletrônicos^{[74][89]}. A densidade de estados eletrônicos para um nanotubo é calculada

pela seguinte expressão^[90]:

$$D(E) = \frac{T}{2\pi N} \sum_{n=1}^N \int \left| \frac{dE^{\pm}(k)}{dk} \right|^{-1} \delta(k - k_n) dk \quad (1.33)$$

cujo somatório é considerado para as N bandas de valência e de condução. Note que se temos $dE^{\pm}(k)/dk = 0$, a equação (1.33) diverge. Estes pontos de divergência são exatamente as singularidades de van Hove. A Figura 1.8 (a) e 1.8 (b) ilustra a densidade de estados eletrônicos para nanotubos semicondutores e metálicos, respectivamente, onde se observa a presença das singularidades de van Hove.

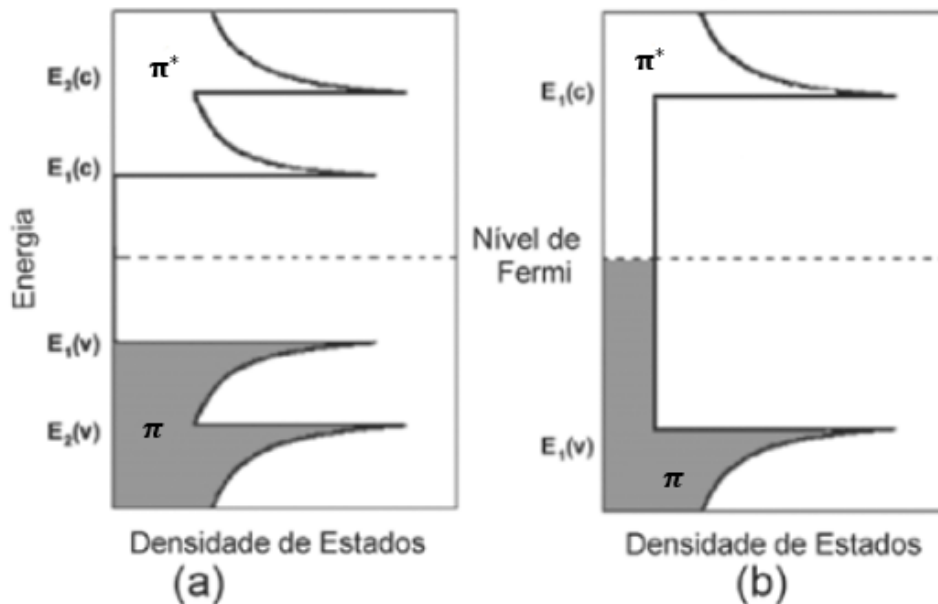


Figura 1.8: Densidade de estados eletrônicos unidimensional para nanotubos (a) semicondutores e (b) metálicos.

Fonte: Couto (2006)^[67].

Para os nanotubos semicondutores, Figura 1.8 (a), as curvas de densidade de estados eletrônicos é zero no nível de Fermi e, existe um gap de energia entre as bandas de valência e condução, que corresponde a energia de transição óptica entre as primeiras singularidades de van Hove. Os nanotubos metálicos, Figura 1.8 (b) apresentam densidade de estados eletrônicos constante no nível de Fermi, visto que a dispersão de energia próxima ao nível de Fermi é linear. Desse modo, o nível de Fermi é ocupado não existindo gap de energia entre as bandas de valência e condução. Observa-se, ainda que, a separação entre os vetores de onda na primeira zona de Brillouin do nanotubo apresenta uma diminuição com o aumento do diâmetro do tubo e,

consequentemente, causa a diminuição na separação entre as singularidades de van Hove^[90].

1.4 Funcionalização do CNTs

Os CNTs possuem extraordinárias propriedades estruturais, químicas, magnéticas, mecânicas e elétricas, como alta resistência mecânica e condutividade^{[91][92]}, mas essas propriedades podem ser potencializadas através da funcionalização. A funcionalização dos CNTs permite a manipulação de suas propriedades eletrônicas e estruturais^{[67][68][93]}. Vários métodos podem ser utilizados para modificar as propriedades dos CNTs (vide 1.9), sendo indispensável para sua caracterização, manipulação, processamento e incorporação em materiais. Isso se dá mediante o uso de polieletrólitos^[94], surfactantes^{[95][96]}, moléculas biológicas^[97] e um solvente^{[98][99][100]}. Além de corrigir as distorções, que podem surgir durante a síntese dos CNTs, na superfície dos CNTs e de completar as ligações, também, viabiliza a aplicação destes em sistemas que dependem diretamente das interações de neutralização das interações tubo a tubo, isto é, interações de van der Waals (vdW), que são responsáveis pela alta hidrofobicidade dos CNTs^[101]. A neutralização dessas forças de interação é fundamental para a aplicação dos nanotubos em sistemas biológicos, visto que, para tal finalidade os CNTs devem ser solúveis em água para que sua biocompatibilidade seja analisada^[102]. Devido à grande probabilidade de apresentar defeitos nas suas extremidades, os nanotubos de carbono são funcionalizados com maior incidência em suas extremidades^[103].

A ideia básica de adaptar, isto é, de funcionalizar as propriedades eletrônicas dos nanotubos foi classificada em dois tipos: a primeira, utiliza a dependência das propriedades eletrônicas na topologia intrínseca do tubo (quiralidade, curvatura, diâmetro e defeitos estruturais)^{[104][105]} e a segunda, modifica as variáveis extrínsecas dos CNTs por meio da dopagem substitutiva, intercalação, etc^{[106][107]}. As primeiras experiências de funcionalização dos CNTs se iniciou com a adsorção de flúor em SWCNTs e a substituição destes nanotubos fluorados em solução^{[108][109]}. Também tem sido investigada a funcionalização de nanotubos de carbono por meio de suas paredes, com a adsorção de átomos e moléculas^{[109][110]}, através de dopagens substanciais dos tubos mediante deformações estruturais^{[111][112]} ou ainda, por adsorção de grupos químicos como o $COOH$ ^{[113][114]}. Existem diferentes tipos de funcionalização, sendo classificadas como não-covalente e covalente^[115].

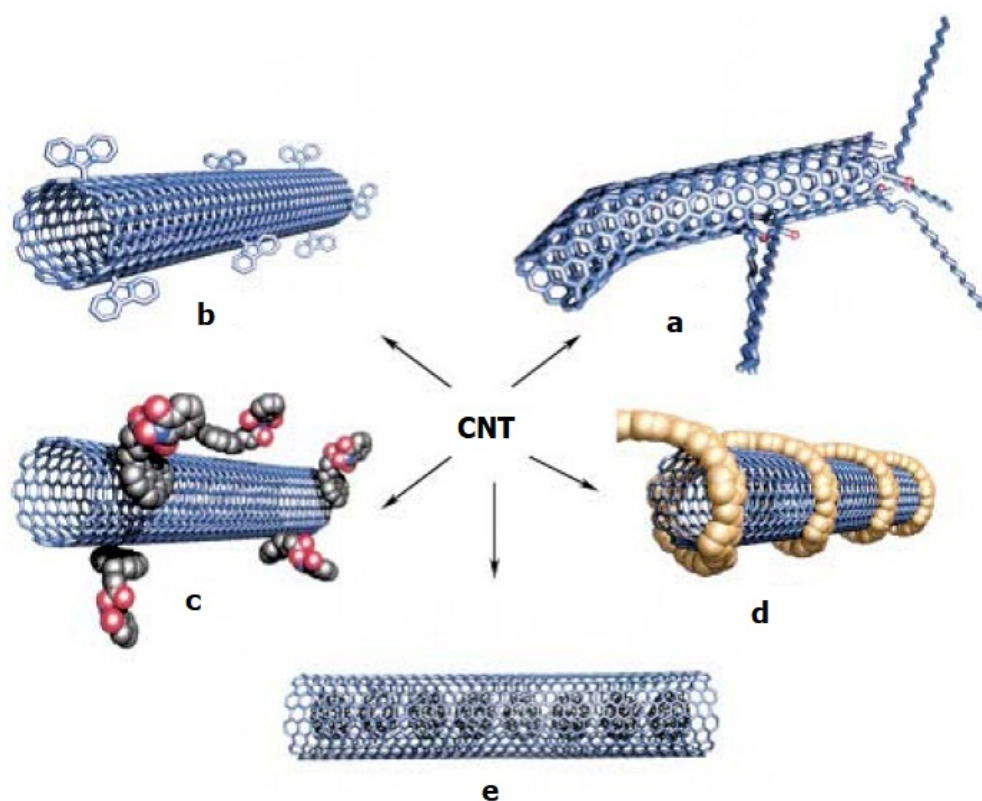


Figura 1.9: Tipos de funcionalização para os CNTs (a) funcionalização do grupo com defeitos, (b) funcionalização covalente com a parede lateral do CNT, (c) funcionalização não-covalente com surfactantes, (d) funcionalização não-covalente com polímeros e (e) preenchimento da cavidade do CNT, por exemplo, com o C_{60} .

Fonte: Adaptado de Hirsch. (2002) ^[99].

A funcionalização não-covalente, também conhecida como funcionalização física, se baseia nas interações fracas com os CNTs, cujas propriedades eletrônicas dos nanotubos são mantidas^[115], devido a conservação da estrutura de hibridização do tipo sp^2 e a conjugação dos átomos de carbono do tubo. Este método de funcionalização é feito por meio de interação de vdW e empilhamento, Figuras 1.9 (c) e 1.9 (d), onde moléculas são aderidas à sua superfície sem causar modificações nas ligações químicas e defeitos estruturais nos CNTs. Estes revestimentos adsorvidos fisicamente são capazes de contrabalancear as forças atrativas de van der Waals entre os feixes de CNTs, assim como, podem levar à separação e a individualização dos CNTs^[116]. Neste processo, a solubilidade, biocompatibilidade e biodisponibilidade dos nanotubos são aumentadas, assim como também permite a separação dos CNTs tanto por caráter condutor quanto por tamanho (diâmetro e comprimento)^[117]. Além disso, pesquisas indicam que é possível fazer a separação de nanotubos metálicos dos semicondutores através da disper-

são em DNA, utilizando-se das diferenças nas suas propriedades físicas e/ou químicas^{[117][118]}. A funcionalização não-covalente de CNTs viabiliza inúmeras aplicações, dentre essas pode-se citar a solubilização dos CNTs em cadeias poliméricas lineares e surfactantes, tais como: Dodecil sulfato de sódio (SDS), polivinil, poliestireno (PS), etc^{[119][120]}. A dispersão de nanotubos em meio aquoso, tornando-os solúveis em solventes orgânicos, onde a natureza hidrofóbica muda para hidrofílica podendo ser atacada por grupos polares e produzir ligações com vários polímeros, melhorando suas propriedades mecânicas e funcionais^[121]. Ademais, com a adição de grupos funcionais, pode-se usar a funcionalização para esfoliar os feixes de CNTs e assim prevenir aglomerações^[122], em que os CNTs tendem a se repelir uns dos outros e assim, são mantidos em suspensão. A estabilidade das dispersões de nanotubos com polímeros ou surfactantes permite o estudo das propriedades físicas, como absorção e emissão óptica, de cada nanotubo, e a correlação dessas propriedades físicas com a sua estrutura atômica^{[108][115]}.

A funcionalização covalente, denominada também como funcionalização química, consiste em enxertar grupos funcionais, geralmente de caráter metálico, na superfície dos CNTs por meio de ligações covalentes ou através de defeitos, Figura 1.9 (b), utilizada para induzir tanto a dispersão dos CNTs em soluções de monômeros e/ou polímeros quanto a boa interação CNT-polímero^[123]. Uma rota alternativa é baseada na transferência de elétrons entre um metal alcalino e os CNTs permitindo obter uma dispersão de CNTs altamente estável^[123]. Este método evita a introdução de defeitos nas paredes dos CNTs, uma vez que apenas sua estrutura eletrônica é modificada^[123].

A funcionalização covalente pode ser realizada pela modificação de grupos carboxílicos ligados à superfície dos CNTs ou pela adição direta de reagentes às paredes laterais dos CNTs por ataque radical^{[15][124]}. Na primeira, os CNTs são submetidos a um processo de oxidação por ataques de ácidos (adesão molecular covalente) utilizando o ácido nítrico (HNO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou mistura deles^[125]. Grupos contendo oxigênio, incluindo o ácido carboxílico $COOH$ ^{[112][126][127]}, são formados diretamente em defeitos intrínsecos ou são adicionados na superfície do CNT^[128]. O átomo de carbono do $COOH$ se liga covalentemente com os átomos de carbono do nanotubo, tornando fácil a remoção do grupo OH da carboxila, permitindo anexar outros grupos ou moléculas. Este tipo de interação por meio de grupos carboxílicos abre novas possibilidades para aportar moléculas mais complexas, como o DNA, aminoácidos e marcadores fluorescentes^{[127][129]}. Na segunda, os grupos funcionais são adicionados diretamente nas paredes laterais dos CNTs sem usar ataques com ácidos. Estes procedimentos se baseiam na

geração de radicais que abrem as ligações $C = C$ da estrutura do CNT. Nesse caso, os defeitos pré-existent não são favorecidos, mas o método de adição envolve a introdução de defeitos adicionais^[123]. Vários grupos funcionais podem ser ligados covalentemente nas paredes laterais dos CNTs, tendo como principais o alquil, arilo ou flúor^{[108][130][131][132]}.

Outra forma de funcionalização covalente é através da dopagem substitutiva de átomos, cujos exemplos mais típicos são os nanotubos dopados com Nitrogênio (N)^[133], Boro (B)^[134] ou, ambos^[135]. Estes sistemas dopados são de suma importância porque aumentam significativamente a reatividade dos nanotubos^[136]. A substituição de átomos de carbono por átomos dopantes como Boro (B), Nitrogênio (N), Gálio (Ga), Estanho (Sn), Germânio (Ge)^{[137][138]} e a intercalação metálica por átomos alcalinos em CNTs^{[139][140]} estão sendo amplamente estudados.

Capítulo 2

Metodologia

Desde o início do século XX, o estudo de sistemas compostos por várias partículas interagentes entre si, sejam eles átomos, moléculas ou sólidos, vem tendo grande relevância nos estudos da física da matéria condensada. Estes sistemas, de acordo com a Mecânica Quântica, são descritos pela equação de Schrödinger^[141], onde todas as informações de qualquer sistema quântico são determinadas pela sua função de onda. Para descrever precisamente as propriedades eletrônicas e estruturais destes átomos, moléculas ou sólidos, é necessário obter a função de onda do sistema $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$. Esta função é obtida através da resolução da equação de Schrödinger independente do tempo^[142] que é dada por:

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

sendo \hat{H} o operador hamiltoniano do sistema, $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ a função de onda, \vec{r} e \vec{R} , representam as posições dos elétrons e as posições dos núcleos do sistema, respectivamente.

Em um sistema de vários corpos interagentes, onde é constituído de N elétrons e M núcleos, o hamiltoniano é dado por:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{nn}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.2)$$

em que \hat{T}_n é a energia cinética dos M núcleos, \hat{T}_e é a energia cinética dos N elétrons, $\hat{V}_{ne}(\vec{r}, \vec{R})$ é a energia de atração elétron-núcleo, $\hat{V}_{ee}(\vec{r})$ é a energia de repulsão elétron-elétron, e por fim, $\hat{V}_{nn}(\vec{r}, \vec{R})$ é a energia de repulsão núcleo-núcleo. De maneira explícita, o hamiltoniano

$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})$ é:

$$\begin{aligned} \hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = & -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r_i|} \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

sendo M_{α} a massa do núcleo α , R_{α} são os raios nucleares e r_i raios eletrônicos, Z_{α} e Z_{β} a carga dos núcleos α e β , respectivamente.

A equação de Schrödinger (2.1), admite solução exata para sistemas simples, como os átomos hidrogenóides. Agora para sistemas mais complexos, ou seja, sistemas com mais de um elétron, ela não admite solução analítica para o hamiltoniano (2.2), e, portanto, é necessário introduzir aproximações a fim de simplificar o problema e desta forma viabilizar a aplicação em sistemas reais. Com o passar dos anos, muitos métodos de aproximação foram desenvolvidos para resolver sistemas com muitos elétrons.

A primeira aproximação a ser utilizada é a aproximação de Born-Oppenheimer (BO) que consiste em separar os movimentos dos núcleos e elétrons. Como a massa do núcleo é muito maior que a massa do elétron, pode-se considerar que os núcleos movem-se muito mais lentamente que os elétrons. Desta forma, a aproximação de BO separa o movimento nuclear do movimento eletrônico, considerando, com boa aproximação, que o movimento eletrônico ocorre num campo de núcleos fixos^{[142][143][144]}.

A equação (2.1) representa uma única função de onda $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ para todo o sistema. A aproximação de BO admite escrever a função de onda total como um produto da função de onda dos elétrons $\psi(\vec{r}; \vec{R})$ e a função de onda dos núcleos $\phi(\vec{R})$:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r}; \vec{R}) \phi(\vec{R}) \quad (2.4)$$

sendo $\psi(\vec{r}; \vec{R})$ a função de onda que descreve o movimento dos elétrons, cujas soluções dependem parametricamente das coordenadas nucleares e $\phi(\vec{R})$ é a função de onda que descreve o movimento dos núcleos. O hamiltoniano total é dado por:

$$\hat{H} = \hat{H}_{ele} + \hat{H}_{nuclear} \quad (2.5)$$

em que \hat{H}_{ele} e $\hat{H}_{nuclear}$ são os hamiltonianos eletrônico e nuclear, respectivamente. Então, o hamiltoniano (2.2) é separado em dois, uma parte contendo contribuições nucleares e a outra contendo contribuições eletrônicas.

Considerando os núcleos fixos, dentro desta aproximação, a energia cinética nuclear \hat{T}_n é muito menor que os outros termos, sendo desprezível. A energia potencial referente à repulsão coulombiana núcleo-núcleo \hat{V}_{nn} é constante. Então, a equação de Schrödinger parte eletrônica é:

$$\hat{H}_{ele}\psi(\vec{r}; \vec{R}) = E_{ele}\psi(\vec{r}; \vec{R}) \quad (2.6)$$

cujo hamiltoniano eletrônico é definido como:

$$\hat{H}_{ele}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{ne}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.7)$$

em que \vec{r} e \vec{R} representam, respectivamente, as coordenadas eletrônicas e nucleares. Substituindo a expressão (2.7) em (2.6), obtemos a equação separada para a parte eletrônica:

$$\left[\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \right] \psi(\vec{r}; \vec{R}) = E_{ele}(\vec{R}) \psi(\vec{r}; \vec{R}) \quad (2.8)$$

sendo $\psi(\vec{r}; \vec{R})$ a função de onda de N elétrons do sistema, que deve ser normalizada usando a seguinte relação:

$$\int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N = 1 \quad (2.9)$$

Vamos agora considerar o movimento dos núcleos. A equação de Schrödinger para o movimento nuclear é:

$$\hat{H}_{nuclear}\phi(\vec{R}) = E\phi(\vec{R}) \quad (2.10)$$

sendo o hamiltoniano nuclear:

$$\hat{H}_{nuclear} = \hat{T}_n + E_{ele}(\vec{R}). \quad (2.11)$$

Substituindo a equação (2.11) na (2.10), obtemos a equação para a parte nuclear:

$$\left[\hat{T}_n + E_{ele}(\vec{R}) \right] \phi(\vec{R}) = E \phi(\vec{R}) \quad (2.12)$$

sendo E é a energia total do sistema e $E_{ele}(\vec{R})$ é o potencial externo para o movimento nuclear.

Para sistemas com muitos elétrons, a solução exata da equação (2.6) é de difícil solução, pois há a presença da interação coulombiana elétron-elétron e elétron-núcleo. O método de Hartree-Fock (HF) permite solucionar este problema, de forma que as soluções da equação (2.6) possam ser escritas de um modo mais compacto, transformando o problema de N corpos em N problemas de um corpo^[145]. Por outro lado, o método HF não considera a correlação eletrônica. Contudo, existe uma forma alternativa de resolver a equação de Schrödinger para o estado fundamental do sistema, a qual baseia-se na redefinição da variável básica do problema como sendo a densidade eletrônica, ao invés da função de onda.

2.1 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, *Density Functional Theory* - DFT) é uma das abordagens da Mecânica Quântica mais populares e bem-sucedidas para o cálculo da estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos. Este método objetiva a compreensão quantitativa das propriedades dos materiais^[146]. Na DFT a grandeza fundamental do sistema é a densidade eletrônica ρ . Desta forma, o problema de $3N$ variáveis envolvendo a função de onda para cada elétron, se reduz a uma função de 3 variáveis, ou seja, a equação de Schrödinger para uma miríade de elétrons com função de onda com inúmeras variáveis pode ser escrita como uma equação da densidade eletrônica com apenas 3 variáveis.

A primeira teoria quântica baseada na densidade eletrônica foi proposta por Llewellyn Thomas e Enrico Fermi, em 1927 e 1928, respectivamente. Eles, de forma independente, empregaram um modelo estatístico para aproximar a distribuição dos elétrons nos átomos, o qual ficou conhecido como modelo de Thomas-Fermi (TF)^{[147][148]}. Neste modelo a energia cinética do sistema de elétrons é aproximada por um funcional da densidade, partindo do pressuposto de que os elétrons estavam distribuídos uniformemente no espaço e assim, desenvolveram o funcional da densidade eletrônica para a energia, ficando conhecida como funcional de energia de Thomas-Fermi^[149]. Apesar de não ser uma aproximação muito precisa para cálculos de estrutura eletrônica atuais, o método de TF é considerado o precursor da teoria do funcional da

densidade. Posteriormente, em 1930, Dirac aperfeiçoou o modelo de TF, adicionando o funcional da densidade eletrônica para o termo de troca, baseados na aproximação do gás homogêneo de elétrons^{[150][151]}. Este método ficou conhecido como modelo de Thomas-Fermi-Dirac (TFD).

Os fundamentos básicos da DFT foram estabelecidos em 1964 por Pierre Hohenberg e Walter Kohn, os quais desenvolveram um método teórico que emergiu como uma alternativa aos métodos tradicionais *ab initio* e semi-empíricos^[145]. Hohenberg e Kohn descreveram as propriedades físicas e químicas de sistemas moleculares no estado fundamental. Além disso, mostraram que a energia e todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental são determinadas exclusivamente pela densidade eletrônica ρ ^[152]. Desta forma, a densidade ρ é uma variável básica, cujas propriedades do sistema podem ser consideradas funcionais únicos da densidade do estado fundamental^[153], assim sendo possível obter a energia do estado fundamental de forma exata. Deste trabalho, foram propostos dois teoremas que são a base da DFT, sendo enunciados como:

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

Para demonstrar este teorema, vamos nos basear no argumento lógico chamado *reductio ad absurdum* (do latim, redução ao absurdo). Considerando dois potenciais externos $v_{ext}(r)$ e $v'_{ext}(r)$, que por hipótese dão origem a mesma densidade de elétrons $\rho(r)$. O primeiro potencial $v_{ext}(r)$ corresponde a um hamiltoniano \hat{H} com função de onda do estado fundamental ψ . O outro potencial, $v'_{ext}(r)$, corresponde a um hamiltoniano \hat{H}' com função de onda do estado fundamental ψ' . Estes hamiltonianos se diferem apenas pelo termo de potencial externo, os quais são:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V} \quad (2.13)$$

e

$$\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}' \quad (2.14)$$

sendo \hat{T} a energia cinética, \hat{V}_{ee} a energia de interação elétron-elétron e, \hat{V} e \hat{V}' são as energias potenciais. Os hamiltonianos \hat{H} e \hat{H}' são diferentes, e conseqüentemente possuem funções de ondas diferentes ψ e ψ' , e com energias do estado fundamental E_o e E'_o , respectivamente.

Segundo o teorema variacional temos que:

$$E_o = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (2.15)$$

e

$$E'_o = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle \quad (2.16)$$

Então, temos:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E_o < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle \quad (2.17)$$

$$E_o < E'_o + \langle \psi' | \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ee} - \hat{T} - \hat{V}' - \hat{V}_{ee} | \psi' \rangle \quad (2.18)$$

$$E_o < E'_o + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle \quad (2.19)$$

Sabe-se que para um sistema com N elétrons, o operador densidade eletrônica $\hat{\rho}(r)$ é dado por:

$$\hat{\rho}(r) = \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i) \quad (2.20)$$

cuja densidade eletrônica é definida pelo cálculo do valor esperado desse operador $\hat{\rho}(r)$ em termos da função de onda ψ :

$$\langle \hat{\rho}(r) \rangle = \rho(r) = \left\langle \psi \left| \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i) \right| \psi \right\rangle \quad (2.21)$$

$$\rho(r) = \int \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i) |\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \quad (2.22)$$

Aplicando a propriedade de anti-simetria da função de onda, a densidade $\rho(r)$ fica:

$$\rho(r) = N \int \psi^*(r, r_2, \dots, r_N) \psi(r, r_2, \dots, r_N) d^3r_2 \dots d^3r_N \quad (2.23)$$

Integrando em todo espaço de coordenadas da densidade eletrônica, obtemos o número de elétrons do sistema definido como:

$$N = \int \rho(r) d^3r \quad (2.24)$$

Para determinar o valor esperado do operador de potencial externo \hat{V} , vamos partir do cálculo do valor esperado de um operador qualquer que atue nas coordenadas eletrônicas, o qual pode ser escrito como um funcional da densidade eletrônica. Então, considerando um operador \hat{O} dado por:

$$\hat{O} = \sum_{i=1}^N O(r_i) \quad (2.25)$$

o valor esperado deste operador é:

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_{i=1}^N \int \psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) O(r_i) \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N. \quad (2.26)$$

Aplicando a propriedade de anti-simetria da função de onda, a equação (2.26) fica:

$$\langle \hat{O} \rangle = N \int \psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) O(r_1) \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \quad (2.27)$$

manipulando a equação (2.27), obtemos:

$$\langle \hat{O} \rangle = \int O(r_1) d^3r_1 \left(N \int \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) d^3r_2 \dots d^3r_N \right). \quad (2.28)$$

então a equação (2.28) é dada por:

$$\langle \hat{O} \rangle = \int \rho(r) O(r) d^3r. \quad (2.29)$$

A equação (2.29) demonstra que o valor esperado de um operador que atua nas coordenadas eletrônicas, pode ser escrito como um funcional da densidade eletrônica. Desta, forma, analogamente, para o potencial \hat{V} temos:

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N v_{ext}(r_i) \quad (2.30)$$

cujo valor esperado é dado por:

$$\langle \hat{V} \rangle = N \int \psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) v_{ext}(r_1) \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \quad (2.31)$$

$$\langle \hat{V} \rangle = \int \rho(r) v_{ext}(r) d^3r. \quad (2.32)$$

Substituindo (2.32) em (2.19), obtemos:

$$E_o < E'_o + \int \rho(r) [v_{ext}(r) - v'_{ext}(r)] d^3r. \quad (2.33)$$

De maneira análoga, para $\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle$ temos:

$$E'_o < E_o + \int \rho(r) [v'_{ext}(r) - v_{ext}(r)] d^3r. \quad (2.34)$$

Somando as expressões (2.33) e (2.34) conduz à inconsistência:

$$(E_o + E'_o) < (E'_o + E_o) \quad (2.35)$$

Portanto, os dois potenciais externos distintos dão origem a mesma densidade de elétrons $\rho(r)$ no estado fundamental e assim, conduz à inconsistência dada pela equação (2.35). Para evitar este absurdo, podemos dizer que não é possível haver dois potenciais diferentes que dão origem a mesma densidade de elétrons $\rho(r)$ no estado fundamental. O primeiro teorema de HK diz que a densidade de elétrons $\rho(r)$ determina exclusivamente o operador hamiltoniano e, conseqüentemente, todas as informações das propriedades do sistema. Desse modo, a energia do estado fundamental é dada por:

$$E = E_o[\rho(r)] \quad (2.36)$$

sendo $E_o[\rho(r)]$ a energia do estado fundamental em função da densidade $\rho(r)$.

Teorema 2 de HK: A energia do estado fundamental $E_o[\rho]$ obedece a um princípio variacional e é mínima para a densidade eletrônica $\rho(r)$ exata.

Este teorema indica que para uma densidade $\rho(r)$ diferente da densidade de estado fundamental $\rho_o(r)$, a energia $E[\rho(r)]$ será maior que a energia do estado fundamental $E_o[\rho_o(r)]$, isto é, a energia total E é um funcional da densidade $\rho(r)$, cujo valor é mínimo quando a densidade eletrônica considerada é a do estado fundamental. De acordo com o primeiro teorema, o funcional de energia é:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \quad (2.37)$$

reescrevendo, temos:

$$E[\rho] = F[\rho(r)] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.38)$$

sendo $F[\rho(r)]$ um funcional universal que proporciona a energia do estado fundamental e, conseqüentemente, a mais baixa energia para a densidade $\rho(r)$. Este funcional é válido para qualquer sistema coulombiano e não depende do potencial externo. O termo $\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$ depende do sistema analisado.

Substituindo a expressão (2.32) em (2.38), temos:

$$E[\rho] = F[\rho(r)] + \int \rho(r) v_{ext}(r) d^3r \quad (2.39)$$

Portanto, para a densidade $\rho(r)$ exata, a energia total E tem que ser igual a energia do estado fundamental E_o . De modo análogo, para a densidade de estado fundamental $\rho_o(r)$:

$$E[\rho_o] = \langle \psi_o | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi_o \rangle + \langle \psi_o | \hat{V} | \psi_o \rangle \quad (2.40)$$

Então:

$$E[\rho_o] = F[\rho_o(r)] + \int \rho_o(r) v_{ext}(r) d^3r \quad (2.41)$$

sendo ψ_o a função de onda do estado fundamental. As densidades $\rho_o(r)$ e $\rho(r)$ determinam,

respectivamente, as funções de onda ψ_o e ψ , pois admite que tanto $\rho_o(r)$ quanto $\rho(r)$ são determinados por um potencial externo qualquer. Diante disso, aplica-se o teorema variacional:

$$E[\psi_o] \leq E[\psi] \quad (2.42)$$

$$\langle \psi_o | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi_o \rangle + \langle \psi_o | \hat{V} | \psi_o \rangle \leq \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | V | \psi \rangle \quad (2.43)$$

$$F[\rho_o(r)] + \int \rho_o(r) v_{ext}(r) d^3r \leq F[\rho(r)] + \int \rho(r) v_{ext}(r) d^3r. \quad (2.44)$$

Portanto,

$$E[\rho_o] \leq E[\rho]. \quad (2.45)$$

Então, a equação (2.39) representa o funcional de energia do estado fundamental do sistema eletrônico, o qual é mínimo para a densidade $\rho(r)$ exata do estado fundamental deste sistema, sob a ação de um potencial externo $v_{ext}(r)$.

Os teoremas de HK, são considerados teoremas de existência, isto é, indicam que as propriedades físicas do estado fundamental são funcionais da densidade eletrônica e que esta densidade minimiza o funcional de energia $E[\rho]$. Entretanto, Hohenberg e Kohn apenas provam a existência destes funcionais, mas não explicam a forma deles. Em 1965, Walter Kohn e Lu J. Sham foram os primeiros a apresentar um método para determinar a estrutura eletrônica de sistemas com muitos corpos a partir da minimização do funcional $E[\rho]$ ^[154]. Eles estabeleceram que a energia de troca e correlação podia ser definida como um funcional da densidade eletrônica^[154], incluindo todos os termos não clássicos, como a correlação eletrônica, a diferença entre a energia cinética exata e a energia cinética dos elétrons não interagentes. Diante disso, foi possível realizar cálculos teóricos com a utilização da densidade eletrônica como variável básica de sistemas eletrônicos moleculares^[155].

Dado um sistema formado por um gás de elétrons não homogêneo na presença de um potencial externo $V_{ext}(r)$, a energia pode ser escrita como um funcional da densidade, dada por:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho]. \quad (2.46)$$

com $T[\rho]$ sendo a energia cinética, $V_{ee}[\rho]$ o potencial de interação elétron-elétron e $V_{ext}[\rho]$ o potencial externo, ou seja, o potencial de interação núcleo-núcleo.

Reescrevendo a equação (2.46), obtemos a energia do estado fundamental:

$$E[\rho] = \int v_{ext}(r) \rho(r) d^3r + F[\rho], \quad (2.47)$$

sendo $F[\rho]$ o funcional responsável pelas energias cinéticas e de interação dos elétrons^[152]. A dependência do funcional $F[\rho]$ não é conhecida analiticamente, então o seu desenvolvimento é complexo devido ao desconhecimento dos funcionais de energia cinética e a repulsão elétron-elétron.

Partindo desta ideia, Kohn e Sham propuseram aproximar o funcional $F[\rho]$ obtendo a densidade eletrônica $\rho(r)$ a partir de um sistema fictício de N elétrons não interagentes movendo-se em potencial efetivo $v_{eff}(r)$ ^[156], tal que a densidade $\rho(r)$ seja a mesma do sistema real composto por N elétrons reais interagentes. Como as interações de Coulomb são de longo alcance, é apropriado separar a parte clássica do funcional $F[\rho]$. Portanto, temos que:

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} d^3r d^3r' + G[\rho]. \quad (2.48)$$

Substituindo a expressão (2.48) na (2.47), obtemos:

$$E[\rho] = \int v_{ext}(r) \rho(r) d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} d^3r d^3r' + G[\rho], \quad (2.49)$$

sendo $G[\rho]$ também um funcional universal, dado por:

$$G[\rho] = T_o[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.50)$$

o qual $T_o[\rho]$ é a energia cinética do sistema não interagente com densidade $\rho(r)$ e $E_{xc}[\rho]$ é a energia de exchange (ou troca) e correlação de um sistema interagente. A energia de exchange (ou troca) está relacionada ao princípio de Exclusão de Pauli e a correlação com o movimento

correlacionados dos elétrons. Assim, substituindo (2.50) em (2.49), o funcional de energia é definido por:

$$E[\rho] = \int v_{ext}(r) \rho(r) d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} d^3r d^3r' + T_o[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.51)$$

Se a densidade de carga $\rho(r)$ variar suavemente, o termo $E_{xc}[\rho]$ pode ser aproximado pela seguinte expressão:

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \rho(r) d^3r. \quad (2.52)$$

Logo:

$$E[\rho] = \int v_{ext}(r) \rho(r) d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} d^3r d^3r' + T_o[\rho] + \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \rho(r) d^3r. \quad (2.53)$$

De acordo com o teorema 2 de HK, a energia eletrônica do estado fundamental é obtida minimizando o funcional $E[\rho]$, equação (2.53), em relação à $\rho(r)$, considerando o vínculo de que o número total de partículas do sistema seja fixo, dado na equação (2.24). Usando o princípio variacional, deve-se resolver a seguinte equação:

$$\delta \left[E[\rho] - \mu \left(\int \rho(r) d^3r - N \right) \right] = 0, \quad (2.54)$$

sendo μ o multiplicador de Lagrange associado à conservação do número de partículas. Fisicamente, μ representa o potencial químico. Substituindo a expressão (2.49) em (2.54), temos:

$$\int \delta\rho(r) \left\{ \frac{\delta T_o[\rho]}{\delta\rho(r)} + v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' + v_{xc}[\rho] - \mu \right\} d^3r = 0, \quad (2.55)$$

sendo $v_{xc}[\rho]$ o potencial de *exchange*-correlação (troca-correlação) dado por:

$$v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho(r)}. \quad (2.56)$$

A solução da equação (2.55) diretamente em função da densidade $\rho(r)$ é de difícil resolução, pois a energia cinética $T_o[\rho]$ não é exatamente um funcional da densidade. Devido a este empecilho, é conveniente escrever $T_o[\rho]$ em termos de orbitais de uma partícula $\phi_i(r)$ de um

sistema não interagente com densidade $\rho(r)$. Portanto, a energia cinética deste sistema fictício de elétrons não interagentes é definida como:

$$T_o[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \phi_i^*(r) \nabla^2 \phi_i(r) d^3r \quad (2.57)$$

sendo $\phi_i(r)$ a função de onda de cada partícula. E a densidade de carga auxiliar $\rho(r)$ é:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2. \quad (2.58)$$

Como no sistema fictício os elétrons não interagem, a solução da equação (2.56) que resulta em $\rho(r)$, pode ser obtida a partir da equação de Schrödinger de uma única partícula. Desse modo, a equação de Kohn-Sham (KS) é definida por um potencial externo efetivo $v^{KS}[\rho]$ no qual as partículas não interagentes se movem, cujo hamiltoniano é:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[\rho] \right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.59)$$

ou

$$\hat{h}^{KS} \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r), \quad (2.60)$$

sendo ε_i os autovalores de energia do hamiltoniano de KS (\hat{h}^{KS}) e $v^{KS}[\rho]$ é o potencial efetivo de KS definido por:

$$v^{KS}[\rho] = v_{ext}(r) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + v_{xc}[\rho] \quad (2.61)$$

O potencial de Hartree é dado por:

$$v_H = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r'. \quad (2.62)$$

Então, a equação (2.61) fica:

$$v^{KS}[\rho] = v_{ext}(r) + v_H + v_{xc}[\rho]. \quad (2.63)$$

As equações (2.58) e (2.59) são conhecidas como equações de Kohn-Sham (KS) e os ϕ_i

são seus orbitais. Através das equações de KS o problema do tratamento de uma equação de N partículas interagentes dá lugar a N equações de partículas independentes com um potencial que também depende da densidade eletrônica. Assim, as soluções das equações de KS são obtidas mediante cálculo autoconsistente, como mostra a Figura 2.1, que por sua vez levam a determinação de observáveis físicos.

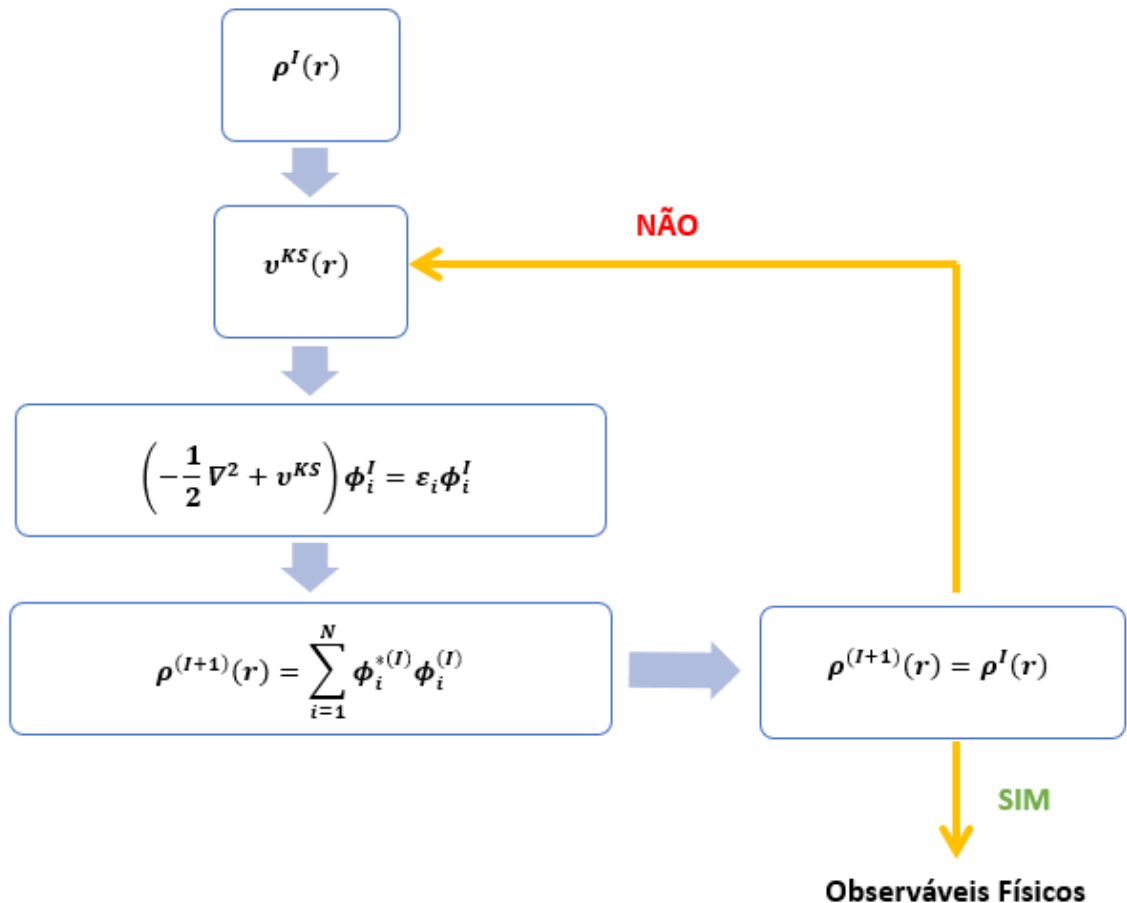


Figura 2.1: Ciclo de autoconsistência da DFT.

Fonte: Adaptado de Vianna et al. ^[145].

Primeiramente, assume-se uma densidade eletrônica inicial $\rho^I(r)$, da qual constrói-se o potencial efetivo de KS. Com o potencial efetivo $v^{KS}(r)$, determina-se as funções de onda $\phi_i(r)$ resolvendo a equação (2.59). Em seguida, obtém-se uma nova densidade eletrônica a partir da equação (2.58), isto é, a densidade do estado fundamental $\rho^{(I+1)}$. Se a densidade eletrônica final for igual a densidade eletrônica inicial, $\rho^{(I+1)} = \rho^I(r)$, se diz que o cálculo convergiu. Se o critério de convergência não for satisfeito, usa-se o valor da densidade eletrônica obtida e o ciclo de autoconsistência é reiniciado, até que o critério de convergência seja satisfeito e assim

determina-se os observáveis físicos. Esta densidade eletrônica inicial é arbitrária. A densidade $\rho^{(I+1)}$ pode ser utilizada para determinar os observáveis físicos. Para o cálculo do potencial efetivo de KS é necessário, a priori, escolher o funcional de troca-correlação (*exchange*-correlação) $E_{xc}[\rho]$. Portanto, as equações de Kohn-Sham produzem, em princípio, uma solução exata para o cálculo da densidade eletrônica de um sistema com elétrons interagentes, desde que se conheça o funcional $E_{xc}[\rho]$.

2.2 Termo de Troca e Correlação

A partir do modelo de Hohenberg, Kohn e Sham, a energia de troca-correlação pode ser definida como um funcional da densidade eletrônica, incluindo todos os termos não clássicos da interação eletrônica, além da fração desconhecida da energia cinética do sistema eletrônico real de elétrons interagentes. No entanto, o funcional de troca-correlação $E_{xc}[\rho]$ não tem expressão exata conhecida, e por isso deve-se fazer algumas aproximações para este termo. Atualmente, existe uma gama de funcionais de $E_{xc}[\rho]$ relatados na literatura, os quais tem sido usado para descrever diferentes propriedades do estado fundamental de um sistema, cada um com sua devida complexidade. As aproximações para $E_{xc}[\rho]$ são classificadas em: funcionais locais – Aproximação de Thomas-Fermi (TF), Aproximação da Densidade Local (LDA) e Aproximação Local da Densidade de Spin (LSDA); funcionais dependentes do gradiente – Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) e Aproximação da Expansão do Gradiente (GEA), e funcionais não locais – híbridos, meta-GGA, etc. Na sequência, apresentaremos os funcionais de troca-correlação utilizados na abordagem do presente trabalho.

2.2.1 Aproximação da Densidade Local

A Aproximação de Densidade Local (do inglês, *Local Density Approximation* – LDA) é uma das aproximações mais simples conhecidas para o funcional $E_{xc}[\rho]$, sendo desenvolvida por Hohenberg e Kohn em 1964^[152]. Este método se baseia na teoria do gás de elétrons, onde um sistema real não homogêneo com densidade eletrônica $\rho(r)$ é tratado pela aproximação de $E_{xc}[\rho]$ pelo valor correspondente ao do gás de elétrons homogêneo com densidade igual a $\rho(r)$. Nessa suposição, as contribuições de troca e correlação do funcional são dependentes apenas da densidade eletrônica do sistema, tal que esta densidade varia suavemente nas proximidades do ponto r .

A energia de troca e correlação na aproximação LDA é definida por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^h[\rho(r)] d^3r, \quad (2.64)$$

em que $\varepsilon_{xc}^h[\rho(r)]$ é o funcional de energia de troca e correlação por partícula de um gás homogêneo de elétrons com densidade $\rho(r)$.

Tomando a derivada do funcional com relação a ρ , equação (2.56), obtemos o potencial de troca e correlação $v_{xc}[\rho]$:

$$v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \frac{d}{d\rho} \{ \rho(r) \varepsilon_{xc}^h[\rho(r)] \}. \quad (2.65)$$

Então:

$$v_{xc}[\rho] = \varepsilon_{xc}^h[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^h[\rho(r)]}{\partial \rho} \quad (2.66)$$

Portanto, a energia por elétron de $\varepsilon_{xc}^h[\rho(r)]$ pode ser dividida em dois termos: o termo de troca ε_x e o termo de correlação ε_c , isto é:

$$\varepsilon_{xc}^h[\rho(r)] = \varepsilon_x^h[\rho(r)] + \varepsilon_c^h[\rho(r)] \quad (2.67)$$

em que a energia de troca ε_x^h do gás homogêneo é conhecida analiticamente e é definida por^[151]:

$$\varepsilon_x^h = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.68)$$

O termo de correlação ε_c^h não pode ser definido exatamente, pois é muito complexo. Em 1980, David M. Ceperley e Berni J. Alder, através do método de Monte Carlo Quântico para um gás de elétrons homogêneo e interagente, obtiveram a energia de correlação por elétron com grande precisão, para um conjunto de densidades^[157], ou, equivalentemente, de valores em função do raio de Wigner r_s , dado por:

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi\rho} \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (2.69)$$

A partir destes dados, em 1981 John P. Perdew e Alex Zunger sugeriram a parametrização do termo ε_{xc} , conhecida como LDA-PZ^[158], com o intuito de tornar os procedimentos

computacionais mais simples e prático.

A aproximação LDA é, em princípio, adequada para sistemas com baixa densidade de elétrons, ou seja, para descrever sistemas onde a densidade eletrônica $\rho(r)$ é aproximadamente uniforme. Nos fornece bons resultados para determinadas propriedades dos sólidos, como no cálculo dos parâmetros de rede e estrutura de bandas. Se a densidade eletrônica for fortemente não uniforme, os resultados de algumas propriedades físicas do sistema não são precisas, como a energia de ligação entre os átomos, parâmetros de rede e gap de energia.

2.2.2 Aproximação do Gradiente Generalizado

Como foi dito anteriormente, se a densidade eletrônica não for uniforme, isto é, quando a densidade varia no espaço de forma menos suave, não é viável a utilização da aproximação LDA, pois esta aproximação não descreve de forma precisa os sistemas reais que são inhomogêneos. Desta forma, surge a Aproximação do Gradiente Generalizado (do inglês, *Generalized Gradient Approximation* – GGA) que além de considerar a densidade eletrônica $\rho(r)$ no ponto r , inclui a dependência no gradiente da densidade de carga total. Assim, a energia de troca-correlação na aproximação GGA é definida por:

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) d^3r, \quad (2.70)$$

sendo que a forma da função f pode ser escolhida, o que implica na origem de diferentes parametrizações na aproximação GGA, ao contrário da aproximação LDA que existe um único funcional $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ correto. Atualmente, os mais utilizados são: o funcional PBE (Perdew-Burke-Erzenhof)^[159], o funcional PW91 (Perdew-Wang)^[160] e o funcional BLYP (Becke-Lee-Yang-Parr)^{[161][162]}.

A aproximação GGA foi desenvolvida na tentativa de corrigir os erros provenientes da não homogeneidade da densidade eletrônica, principalmente nos sistemas moleculares, corrigindo a aproximação LDA. Os funcionais GGA's são muito precisos nos cálculos de energia e descrevem bem as ligações químicas, mas não são precisos na descrição de interações fracas como as forças de van der Waals.

2.3 Pseudopotencial

Para descrever um sistema com muitos elétrons, que devido a interação dele com o núcleo sentem um forte potencial coulombiano e que respeita o princípio de Exclusão de Pauli, é bem complexo. A fim de descomplicar este problema, considera-se um sistema com dois tipos diferentes de estados eletrônicos definidos como: o caroço interno e os elétrons de valência. O caroço interno é formado pelo núcleo (prótons e nêutrons) e os elétrons que estão fortemente ligados a este núcleo. Não sofrem alterações quando o átomo muda de ambiente químico e não tem influencia significativa na formação das ligações químicas, cujos elétrons são considerados inertes para a construção do sólido^[163]. Os elétrons de valência estão fracamente ligados ao núcleo participando efetivamente nas ligações químicas, sendo responsáveis pela formação de moléculas e sólidos. Fisicamente, os elétrons do átomo são separados em duas partes: uma região mais interna vinculada a um raio arbitrário, denominado raio de corte r_c , onde reside os elétrons do caroço; e uma região mais afastada com relação ao raio de corte, onde estão os elétrons de valência.

Os elétrons de valência sentem um potencial forte de atração e um potencial repulsivo, devido ao núcleo e aos elétrons do caroço, respectivamente. Desta forma, é uma boa aproximação apenas considerar os estados eletrônicos de valência para cálculos de propriedades eletrônicas de moléculas e sólidos, onde o potencial do núcleo e dos elétrons internos são substituídos por um potencial efetivo de atração mais fraco atuando nos elétrons de valência, denominado pseudopotencial. Este pseudopotencial deve reproduzir os estados de valência do átomo real, onde os estados ocupados do caroço, assim como os potenciais responsáveis por mantê-los ligados, podem ser considerados fixos, isto é, assume-se que o caroço não é significativamente perturbado à mudança da configuração de valência de um átomo, conhecida como aproximação de caroço congelado. Assim, um pseudopotencial pode ser construído para cada espécie atômica.

Na figura (2.2) temos uma comparação de uma função de onda no potencial coulombiano do núcleo, em azul, com o pseudopotencial, em vermelho. Esta função de onda é substituída por uma função suave na região do caroço, tornando o potencial fraco nesta região. O pseudopotencial e a pseudofunção são construídos assumindo que são equivalentes ao potencial e a função de onda real, respectivamente, acima de um determinado raio de corte r_c .

Os pseudopotenciais são utilizados com o intuito de simplificar o cálculo da estrutura eletrônica de sistemas complexos pela eliminação dos estados eletrônicos do caroço. Este método tem como objetivo suavizar as funções de onda de modo a serem descritas por uma expansão

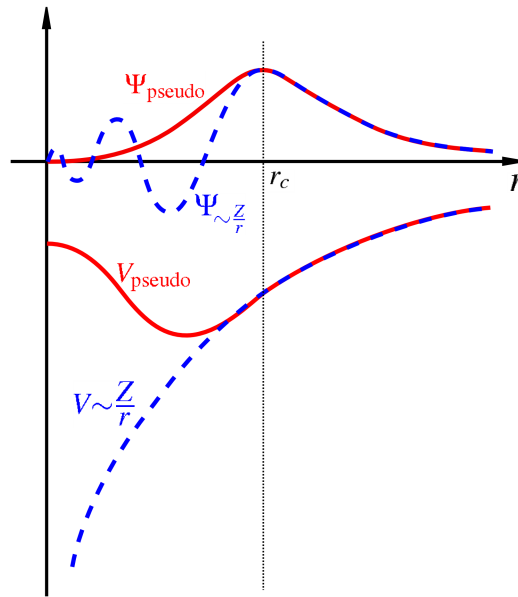


Figura 2.2: Esquemática do método das pseudofunções de onda e dos pseudopotenciais.

Fonte: Adaptado de Böer et al. [164].

em ondas planas, cujas bases satisfazem o teorema de Bloch^[165]. Existem vários métodos para a construção dos pseudopotenciais. Eles são divididos em dois grandes grupos: pseudopotencial empírico e pseudopotencial *ab initio*. O pseudopotencial empírico é determinado por um conjunto de parâmetros experimentais das bandas de energia^[166], o qual foi construído para reproduzir apenas os autovalores de um único elétron e para ser o mais fraco possível. O pseudopotencial *ab initio* independe de dados empíricos e é construído de modo que se obtenha a solução da equação de Schrödinger (ou Dirac) para o caso atômico. Estas soluções são ortogonais às funções dos elétrons do caroço, ou seja, satisfazendo à condição de ortogonalidade.

Em 1940, C. Herring propôs um método conhecido como ondas planas ortogonalizadas (OPW) o qual era feito uma expansão envolvendo uma combinação linear dos estados de caroço de forma a reduzir o número de ondas planas (PW), de forma que os estados de caroço e de valência sejam ortogonais^[167]. Contudo, apesar de ter reduzido o número de PW, este método ainda apresentava problemas de convergência. Ele se baseia em ortogonalizar cada onda plana com funções de estado do caroço, e com isso os termos de ortogonalização que aparecem na equação secular assume formas complicadas, implicando em cálculos muito complexos. Posteriormente, L. Kleinman e D. M. Bylander mostraram que era possível obter os mesmos autovalores da equação secular do método de OPW de Herring de uma forma mais simples^[168], onde o potencial atrativo e as contribuições da energia cinética se cancelavam e assim, eram substituídos por um potencial efetivo na região do caroço, o qual ficou conhecido como Método

do Pseudopotencial. Com base nisso, eles propuseram a construção de uma pseudofunção de onda dos elétrons de valência ψ como uma soma da função de onda real dos elétrons de valência ϕ e de uma combinação das funções de onda de estado do caroço ϕ_c , dada pela equação:

$$\psi = \phi + \sum_c a_c \phi_c \quad (2.71)$$

tal que ϕ_c corresponde aos estados do caroço e são ortogonais entre si, então $\delta_{c,c'} = \langle \phi_c | \phi_{c'} \rangle$. Os coeficientes a_c são determinados por construção, forçando a ortogonalidade entre ψ e ϕ_c , isto é, quando $\langle \psi | \phi_c \rangle = 0$, logo:

$$a_c = - \langle \psi | \phi_c \rangle. \quad (2.72)$$

Substituindo a equação (2.71) e (2.72) na equação de Schrödinger para uma função de onda de um elétron, dentro da aproximação de partícula única, temos:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.73)$$

cujo hamiltoniano \hat{H} é dado pela soma do operador de energia cinética \hat{T}_e e o operador potencial \hat{V} . Considerando as condições de normalização, obtemos:

$$\hat{H}\psi + \sum_c a_c (E - E_c) \phi_c = E\psi \quad (2.74)$$

Então:

$$\left(\hat{T}_e + \hat{V} \right) \psi + \sum_c a_c (E - E_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c|, \quad (2.75)$$

sendo E_c os autovalores dos estados do caroço. Supondo que os autovalores E_c são sempre menores que os autovalores E , podemos definir o operador potencial repulsivo \hat{V}_R :

$$\hat{V}_R = \sum_c (E - E_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c|. \quad (2.76)$$

Substituindo a expressão (2.76) na (2.75), temos:

$$\left(\hat{T}_e + \hat{V} + \hat{V}_R \right) \phi = E\phi. \quad (2.77)$$

Desta forma, o potencial resultante de Kleinman e Bylander é dado por:

$$\hat{V}^{PS} = \hat{V} + \hat{V}_R, \quad (2.78)$$

em que \hat{V}^{PS} representa um potencial atrativo mais suave, consequência do cancelamento entre o termo atrativo \hat{V} e o termo repulsivo \hat{V}_R . O potencial resultante \hat{V}^{PS} é denominado de pseudopotencial e a função de onda ϕ é a pseudofunção de onda. Em 1970, Marvin L. Cohen e Volker Heine^[169] mostraram que, dentro da região do caroço, o cancelamento entre \hat{V} e \hat{V}_R é quase completo, cuja demonstração ficou conhecida como teorema do cancelamento. Posteriormente, Austin, Heine e Sham demonstraram que esta pseudofunção não é única^[170], podendo ser obtida de diversas maneiras.

2.3.1 Pseudopotencial de Norma Conservada

Os pseudopotenciais *ab initio* (ou de primeiros princípios) podem ser gerados a partir do cálculo de todos os elétrons. Estes cálculos utilizam a DFT, assumindo a aproximação da esfera blindada e resolvendo a equação radial de Kohn-Sham pelo critério de autoconsistência. Desta forma, temos:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[\rho(r)] \right] r R_l(r) = \varepsilon_l r R_l(r), \quad (2.79)$$

em que $R_l(r)$ é a pseudofunção radial, ε_l o autovalor da energia de valência com número quântico orbital l e $V[\rho(r)]$ o potencial autoconsistente para uma partícula. O potencial $V[\rho(r)]$ é dado pela equação (2.61), onde o potencial externo é devido ao núcleo de número atômico Z . Logo, obtemos:

$$V[\rho(r)] = -\frac{Z}{r} + v_H[\rho(r)] + v_{xc}[\rho(r)] \quad (2.80)$$

tal que $\rho(r)$ é a soma das densidades eletrônicas para os estados ocupados da função de onda $R_l(r)$, $v_H[\rho(r)]$ o potencial de Hartree e $v_{xc}[\rho(r)]$ a aproximação para o potencial de troca-correlação.

Em 1979, Hamann, Schlüter e Chiang (HSC)^[171] propuseram o pseudopotencial de norma conservada, que em síntese, apresentam as seguintes propriedades:

- i Os autovalores ε_l obtidos para os estados de valência devem coincidir com os autovalores

ε_l^{PS} obtidos com o pseudopotencial.

$$\varepsilon_l = \varepsilon_l^{PS} \quad (2.81)$$

ii A função de onda de valência obtida a partir do cálculo de todos os elétrons e a pseudofunção devem ser iguais para $r \geq r_c$.

$$\phi_l = \phi_l^{PS} \text{ para } r \geq r_c \quad (2.82)$$

iii A integral da densidade de carga real e a da pseudofunção concordam entre si, isto é, para cada estado de valência, devem ser iguais dentro da esfera de raio r_c .

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PS}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l(r)|^2 dr. \quad (2.83)$$

iv As derivadas logarítmicas da pseudofunção e da função de onda real devem ser iguais para $r \geq r_c$.

A equação (2.83) é denominada de conservação de norma, sendo introduzida pela primeira vez por HSC. Construindo-se uma pseudofunção que obedece estes quatro requisitos, logo podemos obter o pseudopotencial invertendo a equação (2.79):

$$V_l^{PS}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^2(r)]. \quad (2.84)$$

Conforme a expressão (2.84) a pseudofunção deve ter derivadas contínuas até a segunda ordem para que o pseudopotencial também seja contínuo. Ademais, para que o pseudopotencial seja suave, sem singularidades em $r = 0$, a pseudofunção deve se comportar como r^l próximo da origem^[172]. Os pseudopotenciais que obedecem estas propriedades são denominadas de pseudopotenciais *ab initio* de norma conservada e são os mais utilizados nos cálculos com a DFT. Existem várias formas destes pseudopotenciais que se diferenciam, principalmente, pela forma da pseudofunção, como por exemplo, as formulações de Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS)^[173] e de Troullier e Martins (TM)^[172].

Para a obtenção de uma rápida convergência em cálculos de energia total de um sistema, isto é, na rápida convergência das propriedades deste sistema, utiliza-se um pseudopotencial

contínuo. Este pseudopotencial contínuo se baseia no procedimento de Kerker^[174], onde são gerados uma família parametrizada de pseudopotenciais de norma conservada. O método usado por Kerker determina que a pseudofunção deve se comportar como uma função analítica, em que a pseudofunção deve se comportar com r^l para r pequeno e não possua nós. Deste modo, a pseudofunção de onda de Kerker é definida como:

$$R_l^{PS}(r) = \begin{cases} R_l^l, & \text{se } r \geq r_c \\ r^l \exp[p(r)], & \text{se } r \leq r_c \end{cases} \quad (2.85)$$

em que $p(r)$ é um polinômio de grau 8, equação (2.86), cujos coeficientes são determinados pelas condições do pseudopotencial de norma conservada.

$$p(r) = a_0 + a_1 r + a_2 r^2 + a_3 r^3 + a_4 r^4 + a_5 r^5 + a_6 r^6 + a_7 r^7 + a_8 r^8. \quad (2.86)$$

Com o intuito de suavizar ainda mais o pseudopotencial, Troullier e Martins (TM)^[172] generalizaram o método de Kerker de modo a se obter pseudofunções mais suaves. No método TM, em princípio, há o aumento da ordem do polinômio $p(r)$. Com este acréscimo no grau do polinômio se consegue maior grau de liberdade no que se refere à forma dos pseudopotenciais. Todavia, além do aumento do grau do polinômio, Troullier e Martins mostraram que o comportamento assintótico dos pseudopotenciais é dependente do valor de suas derivadas ímpares na origem, assim o comportamento das pseudofunções de onda pode ser melhorado se for considerado todos os coeficientes ímpares do polinômio como sendo zero. Portanto, as derivadas ímpares dos pseudopotenciais também são consideradas igual a zero na origem. Desta forma, no método de TM, o polinômio $p(r)$ é de grau 12:

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}, \quad (2.87)$$

cujos coeficientes são determinados pelas seguintes condições:

- A não singularidade do potencial na origem;
- A conservação da norma para $r < r_c$:

$$2c_0 + \ln \left\{ \int_0^{r_c} r^{2(l+1)} \exp[2p(r) - 2c_0] dr \right\} = \ln \left\{ \int_0^{r_c} |R_l(r)|^2 \right\}. \quad (2.88)$$

- A continuidade da pseudofunção e de suas quatro primeiras derivadas em $r = r_c$.

$$\left. \frac{\partial^n \phi_l^{PS}}{\partial r^n} \right|_{r=r_c} = \left. \frac{\partial^n \psi_l^{PS}}{\partial r^n} \right|_{r=r_c}, \text{ para } n = 0, 1, \dots, 4 \quad (2.89)$$

- A derivada nula da pseudofunção em $r = 0$.

$$\frac{\partial \phi_l^{PS}}{\partial r} \text{ para } r = 0 \quad (2.90)$$

2.4 Funções de Bases Atômicas

As soluções das equações de KS para os átomos é bastante simples, devido à sua simetria esférica. Todavia, para sistemas mais complexos, como cristais e moléculas, suas soluções são mais complicadas de serem resolvidas. Uma forma de facilitar a obtenção destas soluções é utilizando as funções de bases localizadas.

Para resolver as equações de KS e executar numericamente a DFT usamos o programa SIESTA (do inglês, *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*)^[175]. O SIESTA é um programa que realiza cálculos de estruturas eletrônicas e simulações de dinâmica molecular *ab initio* para átomos, moléculas, sólidos e superfícies. Ele utiliza um conjunto de bases numéricas e localizadas que escreve os orbitais de KS como combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO) de alcance finito^[176]. Os orbitais atômicos numéricos (do inglês, *Numerical Atomic Orbitals* - NAO) são obtidos através da solução da equação de Schrödinger para pseudo-átomos isolados, com as mesmas aproximações para sólidos e moléculas. As funções de bases localizadas permitem ao SIESTA calcular o Hamiltoniano de KS, sendo determinadas pela aplicação de condições de contorno, o qual adiciona-se ao pseudopotencial um potencial confinante divergente ou multiplicando os orbitais do átomo livre por uma função de corte. Então, as funções de bases localizadas obtidas numa região externa são nulas a partir de um certo raio de corte r_c . Com isso, as propriedades observadas na região acima do r_c não precisam ser consideradas. Além disso, também se usa pseudopotenciais de norma conservada para descrever a interação entre os elétrons de valência e o núcleo, assim como, o núcleo e os elétrons do núcleo.

A fim de diminuir o custo computacional na realização dos cálculos, utiliza-se bases mais simples. Nos NAO's as bases mais utilizadas são: single- ζ (SZ), double- ζ (DZ) e multiple- ζ (MZ). Estas funções de base são obtidas como produtos de uma função radial numérica e um harmônico esférico. Desta forma, para um átomo I , localizado em \vec{R}_I temos:

$$\phi_{I_{lmn}}(\vec{r}) = \phi_{I_{ln}}(\vec{r}_I) Y_{lm}(\vec{r}_I), \quad (2.91)$$

sendo $\vec{r}_I = \vec{r} - \vec{R}_I$.

Em geral, existem vários orbitais com a mesma dependência angular, porém com dependência radial diferente, o que é chamado de base MZ. Uma base denominada SZ, também chamada de base mínima, quando existe apenas uma função radial para cada momento angular na valência do átomo isolado. Esta base é simples, permitindo realizar cálculos rápidos para sistemas de muitos corpos, dando uma boa descrição da banda de valência e o entendimento qualitativo das ligações químicas^[177]. Contudo, esta base é “rígida” para ser usada em cálculos que exigem maior flexibilidade tanto na parte angular e quanto na parte radial^[177], como por exemplo, em sistemas que se observa a transferência de carga (CT).

Para se obter uma maior flexibilidade radial adiciona-se a uma base SZ uma segunda função por momento angular. O conjunto base obtido por este processo é chamado de base DZ, o qual tem duas funções radiais para cada orbital. A ideia básica é adicionar um segundo orbital numérico que reproduza a função de onda original a partir de um dado raio externo r_{DZ} que possua um comportamento suave na origem como:

$$r^l (a - br^2), \quad (2.92)$$

sendo a e b parâmetros que se ajustam a fim de garantir que esta função e sua derivada sejam contínuas em r_{DZ} .

A vantagem do uso da função de base DZ é que ela está estritamente localizada em um raio r_{DZ} menor que o raio r_c , reduzindo assim o custo computacional. Este mesmo procedimento é utilizado para gerar bases MZ, no qual são usados outros valores para r_{DZ} . Ademais, quando as ligações se formam em moléculas, os orbitais ficam distorcidos, isto é, polarizados devido à presença de átomos vizinhos. Desta forma, a distorção se dá ao acrescentar às funções de base as chamadas funções de polarização, que correspondem a um movimento angular superior que garante a flexibilidade angular dos elétrons de valência quando estes formam ligações químicas.

Este procedimento aplicado a um conjunto de base DZ dá origem a um conjunto de base DZ de polarização, conhecidas como double- ζ associada a função de polarização (DZP). A base DZP é vista como base padrão do SIESTA, o qual produz resultados de muita qualidade para a maioria dos sistemas^[178].

Nas bases de orbitais atômicos estritamente localizadas o r_c pode ser definido por meio da variação sofrida pela energia quando o orbital é confinado. Contudo, nestas bases o problema é encontrar uma forma sistemática para definir todos os r_c . O método utilizado é conhecido como *energy shift*, isto é, o acréscimo de energia que um orbital sofre quando está confinado. Este modelo propõe que todos os raios sejam definidos em função do mesmo parâmetro.

Dentro da aproximação dos pseudopotenciais as funções de bases precisam se ajustar à forma do pseudopotencial na região próxima ao núcleo. Isso se dá utilizando-se, como base, as soluções das equações de KS para o pseudopotencial correspondente ao átomo livre^[179]. Para raios maiores a forma dos orbitais depende do r_c e do modo que é feito o confinamento. O potencial de confinamento mais usado é dado por:

$$V(\vec{r}) = V_o \frac{e^{\frac{-r_c - r_i}{r - r_i}}}{r_c - r}, \quad (2.93)$$

sendo r a distância do elétron. Este potencial se anula na região próxima ao núcleo, é contínuo e todas as suas derivadas são contínuas a partir de um certo raio interno r_i e diverge em r_c garantindo a localização suave^[180]. Os raios r_i e r_c são determinados pela condição de localidade das funções. Os orbitais atômicos confinados são vantajosos pois as interações se estendem em um intervalo finito de camadas vizinhas. Além disso, este potencial evita problemas de descontinuidades nas derivadas das pseudofunções de onda em r_c , assegurando, assim, o caráter local das funções de base.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

Pacotes de nanotubos, contendo poucos ou milhares de nanotubos, são denominados bundles, como mostra a Figura 3.1. Neste trabalho, os bundles de nanotubo de carbono zig-zag (17,0) (b-CNT) foram construídos tendo como seus prismas células unitárias hexagonais. No centro de cada célula, periodicamente repetida, um nanotubo de carbono (17,0) com 136 átomos, diâmetro de 13,77 Å e comprimento de 7,13 Å. A distância centro a centro dos bundles foi assumida como sendo o diâmetro do tubo mais uma separação de 3,33 Å (distância entre os planos de grafite) entre os centros de nanotubos em células vizinhas. Em todos os cálculos realizados, as posições atômicas foram completamente relaxadas.

As forças de van der Waals (vdW) entre os nanotubos permitem a inserção do átomo na rede hexagonal. Considerações energéticas indicam esta posição como a maneira mais fácil de inserção de átomos ou moléculas, ao invés do interior dos nanotubos. A fim de verificarmos se nossa abordagem estava em concordância com a literatura, primeiramente analisamos o b-CNT sem átomos intercalados. Após a otimização estrutural do sistema puro, ou seja, sem nenhuma espécie atômica intercalada, inserimos um, três e seis átomos de Rb/Cs por CNT por célula unitária para analisar as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas.

Para realização deste estudo fizemos uso de simulações computacionais de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) ^[152] implementada no programa computacional SIESTA ^[179]. Para o potencial de troca-correlação utilizamos a aproximação do gradiente generalizado (GGA) e a aproximação da densidade local (LDA). Para descrever a interação entre os elétrons de valência e os elétrons de caroço utilizamos o pseudopotencial de Troullier-Martins ^[172]. As funções de onda de valência são representadas por uma combinação linear de orbitais pseudo-atômicos double- ζ mais polarização (DZP) e um raio de *cutoff* de 200

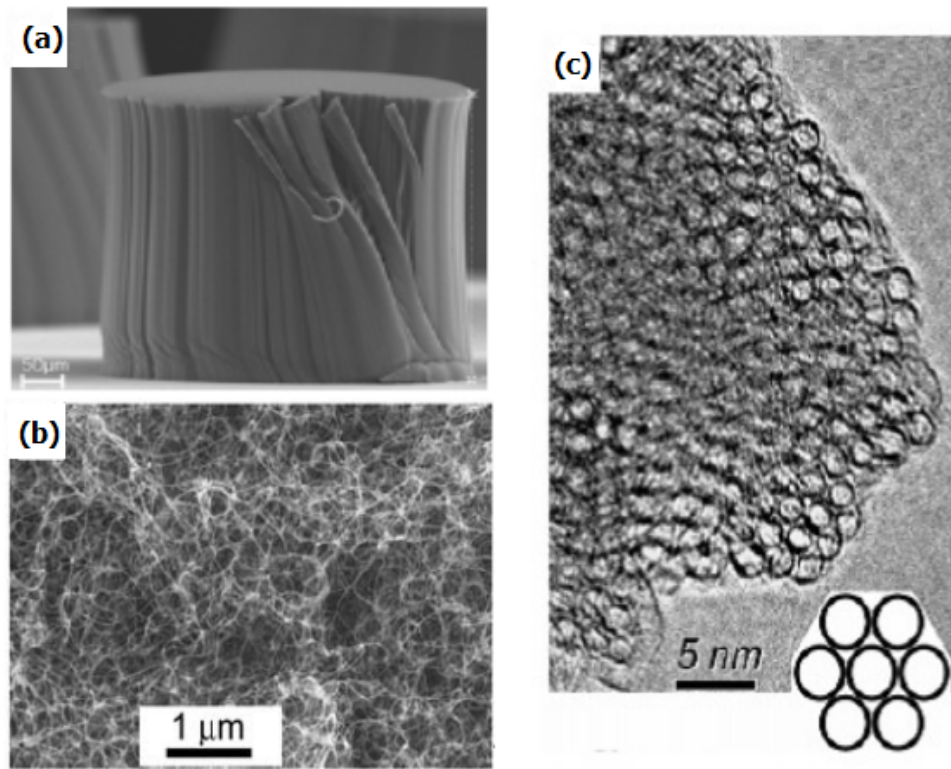


Figura 3.1: (a) pacotes de CNTs (bundles), (b) imagem SEM de bundles de CNT e (c) imagem TEM da seção transversal de um bundle de CNT.

Fonte: Liu et al.; Thomsen et al.; Kim et al. ^{[181][182][183]}.

R_y é usado para representar a densidade de carga, com uma energia de *shift* de 0,01 eV. A supercélula utilizada foi uma rede hexagonal cujas distâncias consideradas entre os tubos é o diâmetro do nanotubo mais 3,33 Å, que é a distância entre os planos do grafite. A zona de Brillouin é descrita por 14 pontos k' s considerados na direção de alta simetria $\Gamma - M - L - A - \Gamma$ (ver figura 3.2) ambos na forma proposta por Monkhorst e Pack ^[184].

Para encontrar as configurações de mais baixa energia, ou seja, as estruturas no estado fundamental a minimização via gradiente generalizado foi utilizada. Em todas as configurações estudadas os átomos envolvidos foram completamente relaxados utilizando um algoritmo de gradiente conjugado ^[175], onde o nosso critério de convergência para as configurações estudadas é que as forças residuais de Hellman-Feynman sobre cada coordenada atômica fossem menor que 0,05 eV/Å.

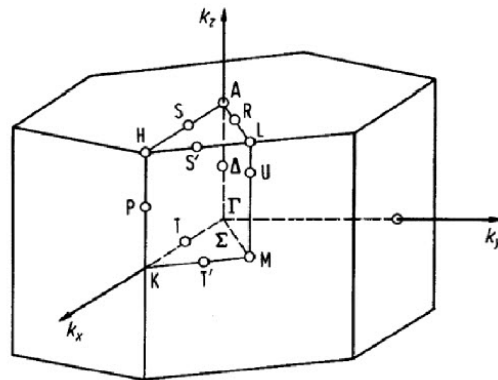


Figura 3.2: Zona de Brillouin de uma rede hexagonal, com altos pontos de simetria.

Fonte: A. Fazzio; K. Watari. ^[185].

Na Figura 3.3 (a)-(d) temos representado o esquema das configurações do b-CNT intercalados com zero, um, três e seis átomos por célula unitária, respectivamente. Ao todo analisamos 12 sistemas com átomos intercalados e dois sistemas sem átomos intercalados, uma vez que utilizamos dois funcionais, GGA e LDA, para o termo de troca-correlação. Esclarecemos, que não iremos mostrar as configurações de cada sistema analisado, após a completa relaxação, uma vez que as propriedades estruturais não são alteradas significativamente após as configurações atingirem o critério de convergência estabelecido.

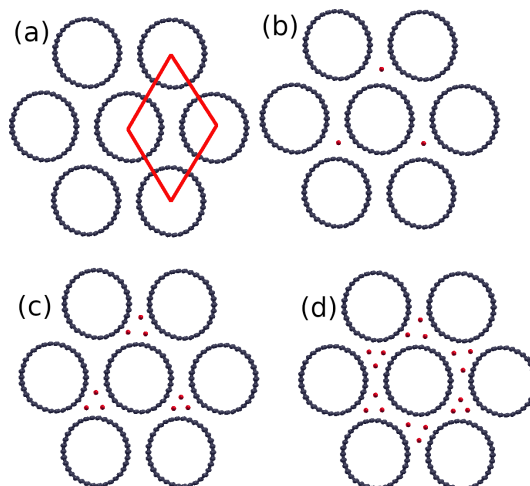


Figura 3.3: Esquema do bundle de nanotubo de carbono (17,0) intercalado com (a) zero átomo (b) 1 átomo de Rb/Cs por CNT por célula unitária, (c) 3 átomos de Rb/Cs por CNT por célula unitária e (d) 6 átomos de Rb/Cs por CNT por célula unitária.

Calculamos a energia de intercalação (E_I), para cada configuração estudadas nas aproximações GGA e LDA, para analisar a estabilidade dos sistemas com átomos de Rb/Cs intercalados entre os bundles de nanotubos de carbono usando a expressão:

$$E_I = E_T[(b - CNT) + nX] - E_T[(b - CNT)] - E_T[nX] \quad (3.1)$$

em que X representa os átomos Cs/Rb, $E_T[(b - CNT) + nX]$ é a energia total dos nX átomos intercalados no b-CNT, $E_T[(b - CNT)]$ é a energia total b-CNT pristine e $E_T[nX]$ é a energia total dos n átomos de X.

3.1 Bundle de nanotubo de carbono (17,0) intercalado com Rb

Nesta seção descreveremos os resultados obtidos para os b-CNT (17,0) intercalado com Rb. A Tabela 3.1 lista a energia de intercalação (E_I), a variação da energia de Fermi (ΔEF) e a transferência de carga (CT) do b-CNT com um, três e seis átomos de Rb intercalados por célula unitária considerando a aproximação GGA e, entre parênteses, a aproximação LDA para o termo de troca-correlação. Analisando a energia de intercalação podemos observar que o b-CNT com um, três e seis Rb intercalados são estáveis e que, em módulo, a aproximação LDA apresenta energia de intercalação mais elevados. Isso já era esperado, pois é bem conhecido na literatura que a LDA super estima a energia de intercalação.

Analisamos a transferência de carga através da população de Mülliken que embora não forneça valores reais das cargas transferidas, indica a tendência e a ordem correta do processo de transferência de carga. Analisando a Tabela 3.1 percebemos que o átomos de Rb se comportam como um doador de elétrons, sendo que para a intercalação do b-CNT com um átomo a carga transferida é de $0,9e$, enquanto que para a intercalação com três e seis átomos a carga transferida é $2,7e$ e $4,9e$, respectivamente.

A análise das propriedades eletrônicas para todos os sistemas estudados foram realizadas através das estruturas de bandas e a fim de verificarmos a natureza dos estados que contribuem ao redor do nível de Fermi plotamos a densidade de estado projetada (PDOS) correspondente para todos os sistemas considerados.

Tabela 3.1: Energia de intercalação (E_I), a variação da energia de Fermi (ΔEF) em eV e transferência de carga (CT) com n átomos de Rb intercalados no b-CNT utilizando aproximação GGA e entre parênteses os valores obtidos na aproximação LDA. O sinal positivo na transferência de carga significa que o átomo de Rb doa carga para os átomos de C do b-CNT.

n Rb	E_I (eV)	ΔEF (eV)	CT (e)
1	-1,40 (-2,03)	0,34 (0,33)	+0,9 (+0.9)
3	-3,02 (-4,94)	0,86 (0,81)	+2,7 (+2.6)
6	-4,36 (-7,52)	0,84 (1,65)	+4,9 (+3.7)

A Figura 3.4 (i) e (ii) mostra a estrutura de bandas e a PDOS do sistema puro, respectivamente, com o intuito de verificarmos se o procedimento de cálculos utilizado reproduz os dados da literatura. Após atingir o critério de convergência estabelecido observamos que o b-CNT puro é um semicondutor com gap de energia direto de aproximadamente 0,53 eV. Este resultado está em boa concordância com cálculos da literatura para nanotubos com diâmetros $\geq 14,00$ Å.

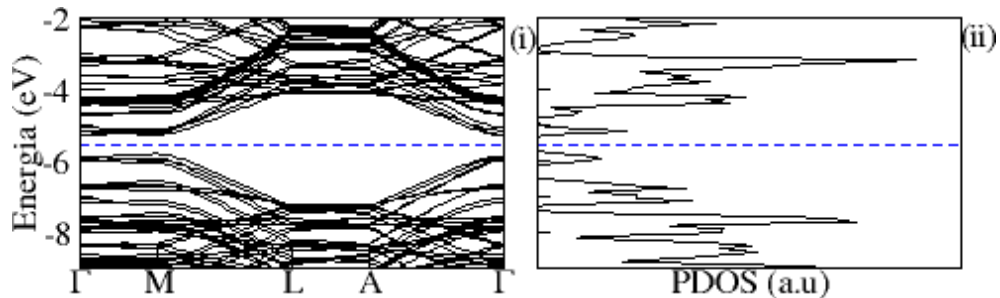


Figura 3.4: Estrutura de banda e a densidade de estados projetada do b-CNT puro. A linha azul tracejada representa o nível de Fermi.

Ao intercalarmos um, três e seis átomos de Rb no b-CNT, observamos mudanças significativas nas estruturas de bandas, quando comparamos diretamente com a estrutura de banda do sistemas puro. A Figura 3.5 (a) mostra a estrutura de banda do b-CNT intercalado com um átomo de Rb, sendo que a principal mudança que ocorre é o deslocamento de 0,34 eV do nível de Fermi para a banda de condução. Analisando a PDOS do b-CNT intercalado com um Rb (ver Fig. 3.5 (b)) percebemos que existe uma hibridização entre os orbitais dos átomos de C e Rb na região entre -3,15 eV e -2,68 eV da banda de condução. Na Figura 3.5 (c) e (d) temos estrutura de banda e a PDOS, respectivamente, do b-CNT intercalado com três átomos de Rb e podemos observar que o nível de Fermi é deslocado 0,86 eV para uma região de maior densidade de estados e novos níveis de energia surgem na banda de condução. A PDOS reflete essas

modificações, conforme mostrado na Figura 3.5 (d). A impureza induz novas bandas no gráfico da PDOS e podemos observar na banda de condução uma forte hibridização entre os átomos de C e Rb na região de $-4,10$ eV a $-3,64$ eV. Por fim, a Figura 3.5 (e) mostra a estrutura de bandas do b-CNT intercalado com seis Rb. Neste caso, como ocorre no b-CNT intercalado com um e três Rb, o nível de Fermi é deslocado para uma região de maior densidade de estados, sendo o deslocamento de $0,84$ eV e novos níveis de energia surgem ao redor do nível de Fermi, em comparação com o b-CNT puro. O gráfico da PDOS correspondente é mostrado na Fig. 3.5 (f), o qual mostra a forte hibridização entre os átomos de C e Rb, na região $-4,98$ eV e $-4,27$ eV, em torno do nível de Fermi.

Inferimos que o deslocamento do nível de Fermi para uma região de maior densidade de estado é impulsionada por uma transferência de elétrons de valência dos átomos alcalinos para a banda antiligante π do carbono. Essa transferência de carga faz com que o material se comporte como um metal. Por outro lado, o deslocamento do nível de Fermi para a banda de condução confirma o resultado da transferência de carga de que o Rb atua como um doador de elétrons.

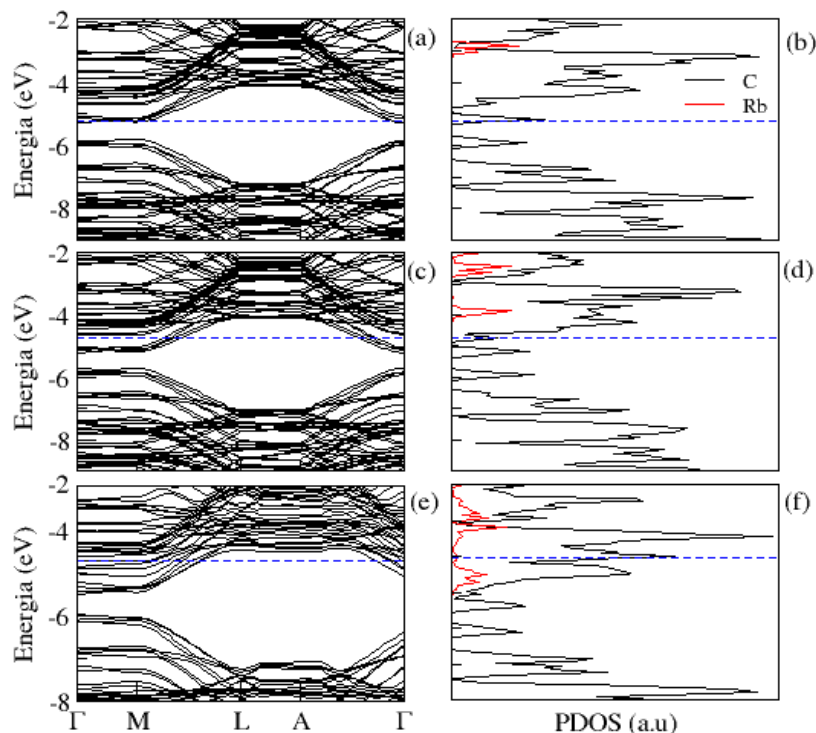


Figura 3.5: Estrutura de bandas e a Densidade de estados projetada do b-CNT com: (a)-(b) 1 átomo de Rb, (c)-(d) 3 átomos de Rb e (e)-(f) 6 átomos de Rb intercalados. As linhas pretas e vermelhas na PDOS correspondem aos estados dos átomos de C e Rb, respectivamente. A linha azul tracejada representa o nível de Fermi.

3.2 Bundle de nanotubo de carbono (17,0) intercalado com Cs

Nesta seção discutiremos os resultados obtidos para o b-CNT intercalado com Cs. Na Tabela 3.2 temos a energia de intercalação (E_I), a variação da energia de Fermi (ΔEF) e a transferência de carga (CT) do b-CNT intercalados com um, três e seis átomos de Cs por célula unitária. Como no caso do b-CNT intercalado com Rb, foram considerados a aproximação GGA e, entre parênteses, a aproximação LDA para o termo de troca e correlação. Analisando a energia de intercalação observou-se que o b-CNT com um, três e seis átomos intercalados com Cs são estáveis, assim como apresenta energia de intercalação mais altas, em módulo, na aproximação LDA. O que já era esperado, pois a LDA super estima a energia de intercalação.

A análise da transferência de carga, por meio da população de Mülliken, que indicam a tendência e a ordem exata do processo de transferência de cargas. Os resultados (ver a Tabela 3.2) mostram que, assim como o Rb, os átomos de Cs se comportam como um doador de elétrons. Para a intercalação do b-CNT com um átomo a carga transferida é de $0,90e$, enquanto que para a intercalação com três e seis átomos a carga transferida é $2,78e$ e $4,02e$, respectivamente.

Tabela 3.2: Energia de intercalação (E_I), variação da energia de Fermi (ΔEF) em eV e transferência de carga (CT) com n átomos de Cs intercalados no b-CNT utilizando aproximação GGA e entre parenteses os valores obtidos na aproximação LDA. O sinal positivo na transferência de carga significa que o átomo de Cs doa carga para os átomos de C do b-CNT.

n Cs	E_I (eV)	ΔEF (eV)	CT (e)
1	-1,71 (-2,26)	0,32 (0,31)	+0,90 (+0,88)
3	-2,53 (-5,48)	0,75 (0,84)	+2,78 (+2,61)
6	-6,15 (-8,34)	0,72 (1,22)	+4,02 (+5,16)

As propriedades eletrônicas, correspondentes aos sistemas b-CNT intercalados com um, três e seis átomos de Cs, foram analisadas por meio das estruturas de bandas, juntamente com a PDOS. Como no caso do sistema b-CNT intercalado com Rb para verificarmos a natureza dos estados que contribuem ao redor do nível de Fermi. As estruturas de bandas e a PDOS são mostradas na Figura 3.6. Comparando diretamente o sistema puro com os sistemas com um, três e seis átomos de Cs intercalados no b-CNT, observamos que há mudanças significativas nas estruturas de bandas. Na Figura 3.6 (a) temos a estrutura de banda do b-CNT intercalado com um átomo de Cs, no qual observamos, primeiramente, um deslocamento de 0,32 eV do nível

de Fermi para a banda de condução. A Figura 3.6 (b) mostra que há uma hibridização entre os orbitais dos átomos de C e Cs na região entre -2,84 eV a -2,28 eV da banda de condução. Na Figura 3.6 (c) - (d) temos plotado a estrutura de banda e a PDOS, respectivamente, do b-CNT intercalado com três átomos de Cs. Como podemos observar na Figura 3.6 (c) o nível de Fermi também é deslocado de 0,75 eV para uma região com maior densidade de estados e também observamos que novos níveis de energia surgem na banda de condução devido ao Cs. Esses novos níveis são vistos com mais detalhes na PDOS (vide Figura 3.6 (d)) onde percebe-se que há uma hibridização entre os orbitais dos átomos de C e Cs na região entre -3,83 eV a -3,28 eV da banda de condução. Por fim, a Figura 3.6 (e) - (f) mostra, respectivamente, a estrutura de banda e a PDOS do b-CNT intercalado com seis átomos de Cs. Como observado nos sistemas anteriores o nível de Fermi também sofre um deslocamento significativo para uma região com maior densidade de estados, cujo deslocamento é de 0,72 eV (Figura 3.6 (e)). Além disso, novos níveis de energia surgem ao redor do nível de Fermi em comparação com o b-CNT puro. Na PDOS (vide Figura 3.6 (f)) observamos que há uma forte hibridização entre os orbitais dos átomos de C e Cs na região entre -5,21 eV e -4,37 eV da banda de condução.

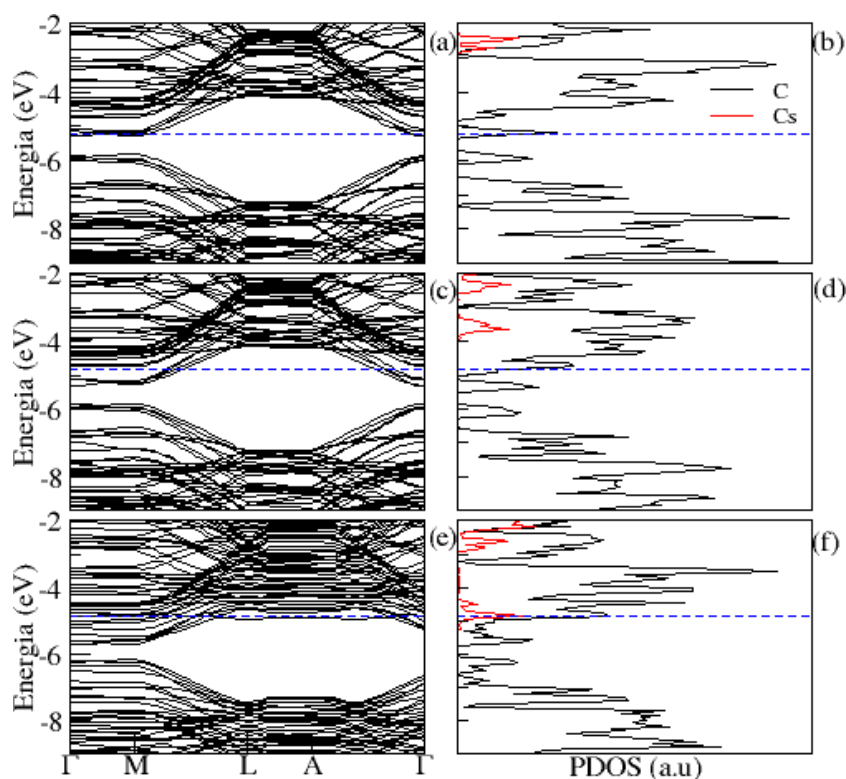


Figura 3.6: Estrutura de bandas e PDOS do sistema b-CNT com: (a)-(b) um átomo de Cs, (c)-(d) três átomos de Cs e (e)-(f) seis átomos de Cs intercalados. As linhas pretas e vermelhas na PDOS correspondem aos estado dos átomos de C e Cs, respectivamente. A linha azul tracejada representa o nível de Fermi.

Como no caso do Rb intercalado no b-CNT, a mudança do deslocamento do nível de Fermi para uma região com maior densidade de estados é devido a uma transferência de elétrons de valência dos átomos alcalinos para a banda antiligante π do carbono. Portanto, essa transferência de carga faz com que o material se comporte, novamente, como um metal. Em contrapartida, este deslocamento do nível de Fermi para a banda de condução indica que os átomos de Cs também se comportam como doadores de elétrons confirmando assim, o resultado obtido da transferência de cargas.

De maneira geral, a energia de intercalação está correlacionada com a distância de separação átomo-átomo^[186]. Então, à medida que aumentamos a concentração de átomos de Rb/Cs intercalados no b-CNT, uma energia extra se faz necessário^[186]. Acredita-se que essa energia extra está relacionada com a distância de separação Rb-Rb/Cs-Cs, uma vez que a distância de separação entre átomo-átomo torna-se mais curta com o aumento do número de átomos intercalados no bundle. Com o aumento do número de átomos intercalados, a energia de intercalação continua aumentando, em módulo, seguindo tendências semelhantes à energia repulsiva eletrostática^[186].

A Figura 3.7 mostra a evolução do deslocamento de nível de Fermi com o aumento da inserção de átomos de Rb e átomos de Cs na aproximação GGA. Fica claro pela figura que o deslocamento do nível de Fermi muda linearmente com a inserção de Rb e Cs para as concentrações de um e três átomos. Considerando a maior concentração, no entanto, o comportamento não pode mais ser considerado linear, pois observamos um platô indicando um efeito de saturação, provavelmente devido à saturação da transferência de carga do metal alcalino para o bundle. Uma tendência semelhante foi encontrada para intercalação intersticial de potássio em bundles de nanotubo de carbono (5,5) com saturação ocorrendo na razão atômica K/C 0,15 %^[186]. O efeito de saturação encontrado aqui, também, está de acordo com resultados experimentais baseados em espectros de fotoemissão que revelam um limite para a inserção de lítio em nanotubos de carbono de parede simples. Nesses trabalhos, os autores informam que o limite é de $\text{Li}_{0,06}\text{C}$, para nanotubos de carbono de parede simples, com diâmetro médio de 1,2^{[187][188]}.

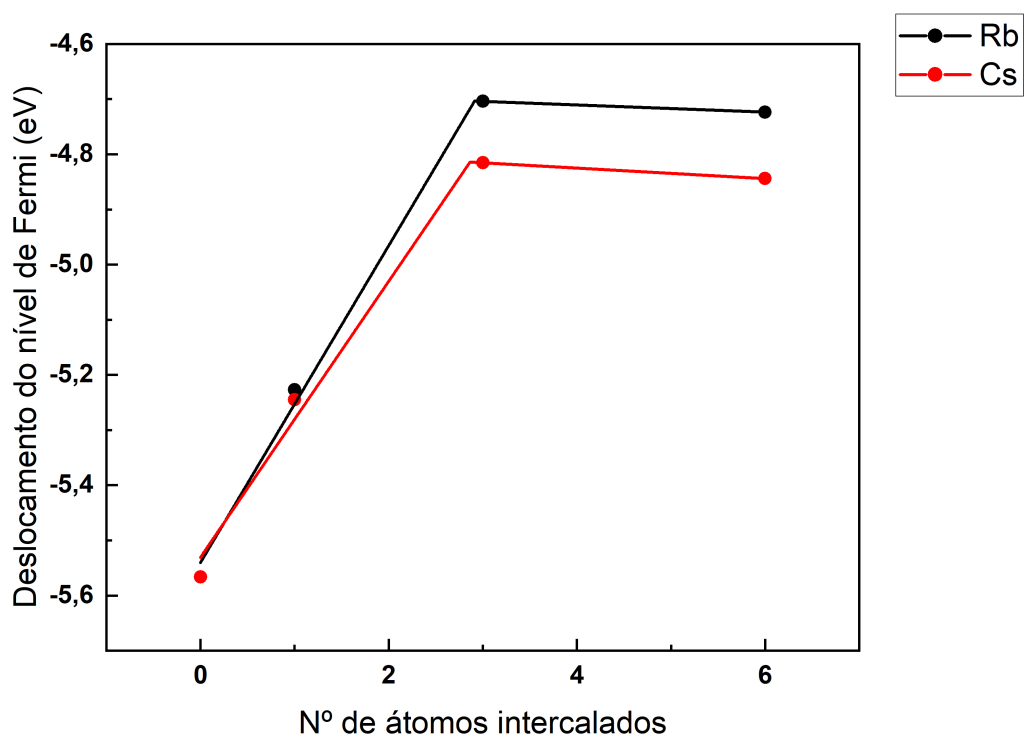


Figura 3.7: Gráfico do deslocamento de nível de Fermi em função do número de átomos de Rb e Cs inseridos nos sítios intersticiais do bundle (17,0) na aproximação GGA.

Capítulo 4

Considerações Finais

Neste trabalho realizamos um estudo teórico de intercalação (dopagem) em bundles de nanotubos de carbono do tipo zig-zag (17,0) com átomos de rubídio (Rb) e césio (Cs) por meio de cálculos de primeiros princípios para analisar suas propriedades energéticas, eletrônicas e estruturais. A intercalação foi considerada em quatro etapas: zero, um, três e seis átomos de Rb/Cs por célula unitária do tubo.

A estabilidade dos sistemas foram examinadas através do cálculo da energia de intercalação, para cada configuração, nas aproximações GGA e LDA. Os resultados mostram que ambos os sistemas podem formar estruturas estáveis, além de apresentar energia de intercalação mais altas na aproximação LDA. A análise da população de Mülliken confirma que tanto os átomos de Rb quanto os átomos de Cs se comportam como doadores de elétrons. Para a intercalação do b-CNT com um, três e seis átomos de Rb a carga transferida é de $0,9e$, $2,7e$ e $4,9e$, respectivamente. Enquanto para o b-CNT intercalado com um, três e seis átomos de Cs a transferência de carga, na devida ordem, é de $0,9e$, $2,78e$ e $4,02e$.

As propriedades eletrônicas, para todos os sistemas estudados, foram analisadas através da estrutura de bandas. E com o intuito de verificar a natureza dos estados quem contribuem ao redor do nível de Fermi dos sistemas, plotamos a densidade de estados projetada. Ao analisar o b-CNT intercalado com Rb/Cs e compará-las diretamente com as propriedades eletrônicas do b-CNT puro verificamos que ocorrem modificações significativas. A primeira modificação que observamos é em relação ao gap de energia. O sistema do b-CNT puro é um semicondutor com gap de energia em torno de $0,53$ eV, mas para o b-CNT intercalado com Rb/Cs o sistema passa a se comportar como um metal. Nesta análise, os átomos de Rb/Cs apresentam um comportamento doador de elétrons, devido ao nível de Fermi ser deslocado para a banda de condução em todos

os sistemas estudados. As alterações no nível de Fermi e nas bandas eletrônicas ao redor dele variam com a quantidade de inserção de Rb/Cs. Com o aumento da inserção de átomos de Rb e Cs, observou-se que o deslocamento do nível de Fermi muda linearmente para o número de inserção de um a três átomos. Enquanto para o número de inserção mais alto, temos um efeito de saturação. Este efeito de saturação ocorre, possivelmente, devido à saturação da transferência de carga dos metais alcalinos para o bundle.

Por fim, esperamos que nossos estudos teóricos sobre as propriedades energéticas, eletrônicas e estruturais possam ser úteis na compreensão de b-CNT intercalados com Rb/Cs, para que possam ser verificadas experimentalmente e assim, contribuir com o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e/ou nanoeletrônicos.

REFERÊNCIAS

- [1] CHEN, K. L.; MYLON, S. E.; ELIMELECH, M. Aggregation kinetics of alginate-coated hematite nanoparticles in monovalent and divalent electrolytes. *Environmental science & technology*, ACS Publications, v. 40, n. 5, p. 1516–1523, 2006.
- [2] ROCO, M. C. Nanotechnology: convergence with modern biology and medicine. *Current opinion in biotechnology*, Elsevier, v. 14, n. 3, p. 337–346, 2003.
- [3] DÚRAN, N.; MATTOSO, L.; MORAIS, P. Nanotecnologia: Introdução. *Preparação e Caracterização de Nanomateriais e Exemplos de Aplicação*, 2006.
- [4] KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. *nature*, Nature Publishing Group, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 1985.
- [5] IJJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, Nature Publishing Group, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.
- [6] HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Technology of carbon nanotubes: trends and perspectives of a multidisciplinary area. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 27, p. 986–992, 2004.
- [7] PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G. P.; JARDIM, W. F. Os nanomateriais e a questão ambiental. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 33, n. 2, p. 421–430, 2010.
- [8] LIU, Z. et al. Circulation and long-term fate of functionalized, biocompatible single-walled carbon nanotubes in mice probed by raman spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 105, n. 5, p. 1410–1415, 2008.
- [9] VOLDER, M. F. D. et al. Carbon nanotubes: present and future commercial applications. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 339, n. 6119, p. 535–539, 2013.
- [10] DAI, L.; MAU, A. W. Controlled synthesis and modification of carbon nanotubes and c60: carbon nanostructures for advanced polymeric composite materials. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 13, n. 12-13, p. 899–913, 2001.
- [11] MENEZES, V. M. d. et al. Nanotubos de carbono interagindo com vitaminas b3 e c: um estudo de primeiros princípios. Universidade Federal de Santa Maria, 2008.
- [12] FILHO, A. G. d. S.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. *Química nova*, SciELO Brasil, v. 30, p. 1695–1703, 2007.
- [13] FAGAN, S. B.; FAZZIO, A.; MOTA, R. Titanium monomers and wires adsorbed on carbon nanotubes: a first principles study. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 17, n. 4, p. 1154, 2006.
- [14] BERGMANN, C. P.; MACHADO, F. M. *Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications*. [S.l.]: Springer, 2015.

- [15] SUN, Y.-P. et al. Functionalized carbon nanotubes: properties and applications. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 35, n. 12, p. 1096–1104, 2002.
- [16] KONG, J. et al. Nanotube molecular wires as chemical sensors. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 287, n. 5453, p. 622–625, 2000.
- [17] SINNOTT, S. B. Chemical functionalization of carbon nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, v. 2, n. 2, p. 113–123, 2002.
- [18] SRIVASTAVA, A. et al. Carbon nanotube filters. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 3, n. 9, p. 610–614, 2004.
- [19] LIMA, W. d. J. M. et al. Estudo de primeiros princípios de nanotubos de carbono de camada dupla. Universidade Federal do Maranhão, 2008.
- [20] DAI, H. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surface Science*, Elsevier, v. 500, n. 1-3, p. 218–241, 2002.
- [21] CAZORLA, C.; SHEVLIN, S.; GUO, Z. Calcium-based functionalization of carbon materials for co₂ capture: a first-principles computational study. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 115, n. 22, p. 10990–10995, 2011.
- [22] GAO, B. et al. Doping of calcium in c₆₀ fullerene for enhancing co₂ capture and n₂ transformation: a theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 115, n. 35, p. 9969–9976, 2011.
- [23] BYON, H. R.; CHOI, H. C. Network single-walled carbon nanotube-field effect transistors (swnt-fets) with increased schottky contact area for highly sensitive biosensor applications. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 128, n. 7, p. 2188–2189, 2006.
- [24] QIN, X. et al. Electrochemical hydrogen storage of multiwalled carbon nanotubes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, IOP Publishing, v. 3, n. 12, p. 532, 2000.
- [25] LIU, C. et al. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 286, n. 5442, p. 1127–1129, 1999.
- [26] CHENG, J. et al. Gcmc simulation of hydrogen physisorption on carbon nanotubes and nanotube arrays. *Carbon*, Elsevier, v. 42, n. 10, p. 2019–2024, 2004.
- [27] XIAO, L. et al. Characterization of alkali metal doped carbon nanotubes. In: *The 2008 Annual Meeting*. [S.l.: s.n.], 2008.
- [28] SHEVLIN, S.; GUO, Z. High-capacity room-temperature hydrogen storage in carbon nanotubes via defect-modulated titanium doping. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 112, n. 44, p. 17456–17464, 2008.
- [29] ZHANG, Y. et al. Metal coating on suspended carbon nanotubes and its implication to metal–tube interaction. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 331, n. 1, p. 35–41, 2000.
- [30] LEE, H. et al. Calcium-decorated carbon nanotubes for high-capacity hydrogen storage: first-principles calculations. *Physical Review B*, APS, v. 80, n. 11, p. 115412, 2009.

- [31] YANG, X.; ZHANG, R.; NI, J. Stable calcium adsorbates on carbon nanostructures: applications for high-capacity hydrogen storage. *Physical Review B*, APS, v. 79, n. 7, p. 075431, 2009.
- [32] DEAN, K. A.; ALLMEN, P. von; CHALAMALA, B. R. Three behavioral states observed in field emission from single-walled carbon nanotubes. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, American Vacuum Society, v. 17, n. 5, p. 1959–1969, 1999.
- [33] XU, S.-F. et al. Work functions of capped (5, 5) and (9, 0) single-walled carbon nanotubes adsorbed with alkali-metal atoms. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 96, n. 23, p. 233111, 2010.
- [34] SHAN, B.; CHO, K. First principles study of work functions of single wall carbon nanotubes. *Physical review letters*, APS, v. 94, n. 23, p. 236602, 2005.
- [35] LI, Y.-T.; CHEN, T.-C. Field emission properties and electronic structures of ultra small diameter carbon nanotubes. *Carbon*, Elsevier, v. 47, n. 4, p. 1165–1170, 2009.
- [36] SU, W.; LEUNG, T.-C.; CHAN, C. T. Work function of single-walled and multiwalled carbon nanotubes: First-principles study. *Physical Review B*, APS, v. 76, n. 23, p. 235413, 2007.
- [37] SHAN, B.; CHO, K. First-principles study of work functions of double-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, APS, v. 73, n. 8, p. 081401, 2006.
- [38] HEINZE, S. et al. Carbon nanotubes as schottky barrier transistors. *Physical Review Letters*, APS, v. 89, n. 10, p. 106801, 2002.
- [39] XU, S.-F. et al. Modulation of the work function of capped single-walled carbon nanotube by alkali-metal adsorption: a theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 115, n. 18, p. 8928–8933, 2011.
- [40] LYTH, S.; HATTON, R.; SILVA, S. Efficient field emission from li-salt functionalized multiwall carbon nanotubes on flexible substrates. *Applied physics letters*, American Institute of Physics, v. 90, n. 1, p. 013120, 2007.
- [41] SUZUKI, S. et al. Electronic structure of single-walled carbon nanotubes encapsulating potassium. *Physical Review B*, APS, v. 67, n. 11, p. 115418, 2003.
- [42] HA, B.; LEE, C. J. Electronic structure and field emission properties of in situ potassium-doped single-walled carbon nanotubes. *Applied physics letters*, American Institute of Physics, v. 90, n. 2, p. 023108, 2007.
- [43] SUZUKI, S. et al. Work functions and valence band states of pristine and cs-intercalated single-walled carbon nanotube bundles. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 76, n. 26, p. 4007–4009, 2000.
- [44] KIM, D.-H. et al. Effect of the in situ cs treatment on field emission of a multi-walled carbon nanotube. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 355, n. 1-2, p. 53–58, 2002.
- [45] ZHAO, J.; HAN, J.; LU, J. P. Work functions of pristine and alkali-metal intercalated carbon nanotubes and bundles. *Physical Review B*, APS, v. 65, n. 19, p. 193401, 2002.

- [46] KHAZAEI, M. et al. Cs doping effects on electronic structure of thin nanotubes. *Computational materials science*, Elsevier, v. 36, n. 1-2, p. 152–158, 2006.
- [47] LIU, X. et al. Electronic and optical properties of alkali-metal-intercalated single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, APS, v. 67, n. 12, p. 125403, 2003.
- [48] PICHLER, T. et al. Electronic properties of intercalated single-wall carbon nanotubes and c60 peapods. *New Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 5, n. 1, p. 156, 2003.
- [49] ZHOU, O. et al. Defects in carbon nanostructures. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 263, n. 5154, p. 1744–1747, 1994.
- [50] BANTIGNIES, J.-L. et al. Exafs study of rubidium-doped single-wall carbon nanotube bundles. *Physical Review B*, APS, v. 71, n. 19, p. 195419, 2005.
- [51] MAHFOUZ, R. et al. Properties of k, rb-intercalated c60 encapsulated inside carbon nanotubes called peapods derived from nuclear magnetic resonance. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing LLC, v. 118, n. 11, p. 114305, 2015.
- [52] WANG, X. et al. Electrode material–ionic liquid coupling for electrochemical energy storage. *Nature Reviews Materials*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 11, p. 787–808, 2020.
- [53] GAO, S. et al. Two dimension transition metal boride y2b2 as a promising anode in li-ion and na-ion batteries. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 200, p. 110776, 2021.
- [54] ZHOU, L. et al. Tailored carrier transport path by interpenetrating networks in cathode composite for high performance all-solid-state li-ses2 batteries. *Advanced Fiber Materials*, Springer, v. 4, n. 3, p. 487–502, 2022.
- [55] MA, X.-X. et al. The defect chemistry of carbon frameworks for regulating the lithium nucleation and growth behaviors in lithium metal anodes. *Small*, Wiley Online Library, v. 17, n. 48, p. 2007142, 2021.
- [56] YU, T. et al. Tic3 monolayer with high specific capacity for sodium-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 140, n. 18, p. 5962–5968, 2018.
- [57] MCGILLIGAN, J. et al. Dynamic characterization of an alkali-ion battery as a source for laser-cooled atoms. *Physical Review Applied*, APS, v. 13, n. 4, p. 044038, 2020.
- [58] KANG, S. et al. Active stabilization of alkali-atom vapor density with a solid-state electrochemical alkali-atom source. *Optics Express*, Optica Publishing Group, v. 26, n. 3, p. 3696–3701, 2018.
- [59] KANG, S. et al. A low-power reversible alkali atom source. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing LLC, v. 110, n. 24, p. 244101, 2017.
- [60] MCGILLIGAN, J. P. et al. Laser cooling in a chip-scale platform. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing LLC, v. 117, n. 5, p. 054001, 2020.
- [61] CHE, H. et al. Rubidium and cesium ions as electrolyte additive for improving performance of hard carbon anode in sodium-ion battery. *Electrochemistry Communications*, Elsevier, v. 83, p. 20–23, 2017.

- [62] WAGNER, F. S. Rubidium and rubidium compounds. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley Online Library, p. 1–11, 2000.
- [63] FERGUSON, W.; GORRIE, D. Cesium and cesium compounds. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley Online Library, p. 1–17, 2000.
- [64] LEE, R. et al. Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with k and br. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 388, n. 6639, p. 255–257, 1997.
- [65] SALVETAT, J.-P. et al. Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes. *Physical review letters*, APS, v. 82, n. 5, p. 944, 1999.
- [66] RADOSAVLJEVIĆ, M.; LEFEBVRE, J.; JOHNSON, A. High-field electrical transport and breakdown in bundles of single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, APS, v. 64, n. 24, p. 241307, 2001.
- [67] COUTO, G. G. d. Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono. 2006.
- [68] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C. *Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications*. [S.l.]: Elsevier, 1996.
- [69] Iijima, S.; Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. , v. 363, n. 6430, p. 603–605, jun. 1993.
- [70] BETHUNE, D. et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 363, n. 6430, p. 605–607, 1993.
- [71] NEMES, L. *A Review of: "Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Dresselhaus MS Dresselhaus, G. Eklund, PC Laszlo Nemes, Academic Press, Inc., New York, 1996"*. [S.l.]: Taylor & Francis, 1997.
- [72] RAO, C. N. R. et al. Nanotubes. *ChemPhysChem*, Wiley Online Library, v. 2, n. 2, p. 78–105, 2001.
- [73] HAMADA, N.; SAWADA, S.-i.; OSHIYAMA, A. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Physical review letters*, APS, v. 68, n. 10, p. 1579, 1992.
- [74] DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; SAITO, R. *Physical properties of carbon nanotubes*. [S.l.]: World scientific, 1998.
- [75] BERGOLI, R. d. S. et al. Nanotubos de carbono interagindo com selênio: uma simulação de primeiros princípios. Universidade Federal de Santa Maria, 2009.
- [76] GIRÃO, E. C. Propriedades eletrônicas e de transporte de nanoestruturas de carbono. 2011.
- [77] KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 8. ed. Wiley, 2004. ISBN 9780471415268. Disponível em: <http://www.amazon.com/Introduction-Solid-Physics-Charles-Kittel/dp/047141526X/ref=dp_ob_title_bk>.
- [78] NASCIMENTO, C. M. d. et al. Transporte eletrônico em nanofitas de grafeno sob a influência de fatores externos, via primeiros princípios. Universidade Federal do Pará, 2012.

- [79] DRESSELHAUS, M. S. et al. *Graphite fibers and filaments*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. v. 5.
- [80] NILSSON, J. et al. Electronic properties of bilayer and multilayer graphene. *Physical Review B*, APS, v. 78, n. 4, p. 045405, 2008.
- [81] MAFRA, D. L. Using inelastic scattering of light to understand the nature of electron-phonon interactions and phonon self-energy renormalizations in graphene materials. Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.
- [82] NAUMIS, G. G. et al. Electronic and optical properties of strained graphene and other strained 2d materials: a review. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 80, n. 9, p. 096501, 2017.
- [83] SAITO, R. et al. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied physics letters*, American Institute of Physics, v. 60, n. 18, p. 2204–2206, 1992.
- [84] ALFONSI, J. Small crystal models for the electronic properties of carbon nanotubes. Dipartimento di Scienze Chimiche, 2008.
- [85] SAMSONIDZE, G. G. et al. The concept of cutting lines in carbon nanotube science. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, American Scientific Publishers, v. 3, n. 6, p. 431–458, 2003.
- [86] BARROS, E. B. et al. Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes. *Physics reports*, Elsevier, v. 431, n. 6, p. 261–302, 2006.
- [87] WILDER, J. W. et al. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 391, n. 6662, p. 59–62, 1998.
- [88] ODOM, T. W. et al. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 391, n. 6662, p. 62–64, 1998.
- [89] SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. Electronic structure of double-layer graphene tubules. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 73, n. 2, p. 494–500, 1993.
- [90] MINTMIRE, J.; WHITE, C. Universal density of states for carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, APS, v. 81, n. 12, p. 2506, 1998.
- [91] KULAKOV, V. et al. Effective electrical conductivity of carbon nanotube – epoxy nanocomposites. 2016.
- [92] USOV, N.; ZHUKOV, A.; GONZALEZ, J. Domain walls and magnetization reversal process in soft magnetic nanowires and nanotubes. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 316, n. 2, p. 255–261, 2007.
- [93] HU, J. et al. Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 162, n. 2-3, p. 1542–1550, 2009.
- [94] GRUNLAN, J. C.; LIU, L.; KIM, Y. S. Tunable single-walled carbon nanotube microstructure in the liquid and solid states using poly (acrylic acid). *Nano letters*, ACS Publications, v. 6, n. 5, p. 911–915, 2006.

- [95] VIGOLO, B. et al. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 290, n. 5495, p. 1331–1334, 2000.
- [96] DROR, Y.; PYCKHOUT-HINTZEN, W.; COHEN, Y. Conformation of polymers dispersing single-walled carbon nanotubes in water: a small-angle neutron scattering study. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 38, n. 18, p. 7828–7836, 2005.
- [97] QIAO, R.; KE, P. Lipid-carbon nanotube self-assembly in aqueous solution. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 128, n. 42, p. 13656–13657, out. 2006. ISSN 0002-7863.
- [98] NIYOGI, S. et al. Chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Accounts of Chemical Research*, ACS Publications, v. 35, n. 12, p. 1105–1113, 2002.
- [99] HIRSCH, A. Functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 41, n. 11, p. 1853–1859, 2002.
- [100] KAROUSIS, N.; TAGMATARCHIS, N.; TASIS, D. Current progress on the chemical modification of carbon nanotubes. *Chemical reviews*, v. 110 9, p. 5366–97, 2010.
- [101] NASCIMENTO, R. O. d. et al. Funcionalização de nanotubos de carbono de parede simples com calcogênios: preparação de carbono-selênio e tionanotubos. Universidade Franciscana, 2008.
- [102] KLUMPP, C. et al. Functionalized carbon nanotubes as emerging nanovectors for the delivery of therapeutics. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*, Elsevier, v. 1758, n. 3, p. 404–412, 2006.
- [103] YUN, Y. et al. Nanotube electrodes and biosensors. *Nano Today*, Elsevier, v. 2, n. 6, p. 30–37, 2007.
- [104] RAJTER, R. F. et al. Chirality-dependent properties of carbon nanotubes: electronic structure, optical dispersion properties, hamaker coefficients and van der waals–london dispersion interactions. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 3, p. 823–842, 2013.
- [105] MORADIAN, R.; AZADI, S.; REFII-TABAR, H. When double-wall carbon nanotubes can become metallic or semiconducting. *Journal of physics: condensed matter*, IOP Publishing, v. 19, n. 17, p. 176209, 2007.
- [106] ZHAO, P.; LIU, D. Electronic transport properties of capped-carbon-nanotube-based molecular junctions with multiple n and b dopants. *Chinese Science Bulletin*, Springer, v. 57, n. 17, p. 2073–2077, 2012.
- [107] KORSUN, O. M.; KALUGIN, O. N.; PREZHDO, O. V. Control of carbon nanotube electronic properties by lithium cation intercalation. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, ACS Publications, v. 5, n. 23, p. 4129–4133, 2014.
- [108] MICKELSON, E. et al. Fluorination of single-wall carbon nanotubes. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 296, n. 1-2, p. 188–194, 1998.
- [109] MICKELSON, E. et al. Solvation of fluorinated single-wall carbon nanotubes in alcohol solvents. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 103, n. 21, p. 4318–4322, 1999.

- [110] ZHANG, Y.; FRANKLIN, N. R. 1. chen, h. dai, chern. *Phys. Lett*, v. 331, p. 35–41, 2000.
- [111] FAGAN, S. B.; SILVA, L. D.; MOTA, R. Ab initio study of radial deformation plus vacancy on carbon nanotubes: energetics and electronic properties. *Nano Letters*, ACS Publications, v. 3, n. 3, p. 289–291, 2003.
- [112] ZHAO, J. et al. Electronic properties of carbon nanotubes with covalent sidewall functionalization. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 108, n. 14, p. 4227–4230, 2004.
- [113] VELOSO, M. V. et al. Ab initio study of covalently functionalized carbon nanotubes. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 430, n. 1-3, p. 71–74, 2006.
- [114] FAGAN, S. B. et al. Substitutional si doping in deformed carbon nanotubes. *Nano letters*, ACS Publications, v. 4, n. 5, p. 975–977, 2004.
- [115] LU, L. et al. Carbon nanotubes engineering assisted by natural biopolymers. *Carbon nanotubes–polymer nanocomposites. InTech, Rijeka*, p. 15–35, 2011.
- [116] GROSSIORD, N. et al. Time-dependent study of the exfoliation process of carbon nanotubes in aqueous dispersions by using uv- visible spectroscopy. *Analytical chemistry*, ACS Publications, v. 77, n. 16, p. 5135–5139, 2005.
- [117] KRUPKE, R. et al. Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 301, n. 5631, p. 344–347, 2003.
- [118] ZHENG, M. et al. Dna-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 5, p. 338–342, 2003.
- [119] CHOU, S. et al. Phonon-assisted excitonic recombination channels observed in dna-wrapped carbon nanotubes using photoluminescence spectroscopy. *Physical review letters*, APS, v. 94, n. 12, p. 127402, 2005.
- [120] BACHILO, S. M. et al. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 298, n. 5602, p. 2361–2366, 2002.
- [121] MA, P.-C. et al. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Elsevier, v. 41, n. 10, p. 1345–1367, 2010.
- [122] SHRIVER, D. F. et al. "Edição 200501 1570 546.
- [123] VIGOLO, B.; HÉROLD, C. Processing carbon nanotubes. In: *Carbon Nanotubes-Synthesis, Characterization, Applications*. [S.l.]: IntechOpen, 2011.
- [124] DYKE, C. A.; TOUR, J. M. Covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes for materials applications. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 108, n. 51, p. 11151–11159, 2004.

- [125] YU, H. et al. Kinetically controlled side-wall functionalization of carbon nanotubes by nitric acid oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 112, n. 17, p. 6758–6763, 2008.
- [126] CHIU, P. et al. Interconnection of carbon nanotubes by chemical functionalization. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 80, n. 20, p. 3811–3813, 2002.
- [127] KAM, N. W. S. et al. Nanotube molecular transporters: internalization of carbon nanotube- protein conjugates into mammalian cells. *Journal of the american chemical society*, ACS Publications, v. 126, n. 22, p. 6850–6851, 2004.
- [128] ZHANG, J. et al. Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 107, n. 16, p. 3712–3718, 2003.
- [129] WILLIAMS, K. A. et al. Carbon nanotubes with dna recognition. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 420, n. 6917, p. 761–761, 2002.
- [130] DYKE, C. A.; TOUR, J. M. Overcoming the insolubility of carbon nanotubes through high degrees of sidewall functionalization. *Chemistry—A European Journal*, Wiley Online Library, v. 10, n. 4, p. 812–817, 2004.
- [131] YING, Y. et al. Functionalization of carbon nanotubes by free radicals. *Organic letters*, ACS Publications, v. 5, n. 9, p. 1471–1473, 2003.
- [132] LIANG, F. et al. A convenient route to functionalized carbon nanotubes. *Nano Letters*, ACS Publications, v. 4, n. 7, p. 1257–1260, 2004.
- [133] KESKAR, G. et al. Growth, nitrogen doping and characterization of isolated single-wall carbon nanotubes using liquid precursors. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 412, n. 4-6, p. 269–273, 2005.
- [134] MCGUIRE, K. et al. Synthesis and raman characterization of boron-doped single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, Elsevier, v. 43, n. 2, p. 219–227, 2005.
- [135] FANTINI, C. et al. Optical transition energies for carbon nanotubes from resonant raman spectroscopy: Environment and temperature effects. *Physical review letters*, APS, v. 93, n. 14, p. 147406, 2004.
- [136] TERRONES, M.; GROBERT, N.; TERRONES, H. Synthetic routes to nanoscale bxcynz architectures. *Carbon*, Elsevier, v. 40, n. 10, p. 1665–1684, 2002.
- [137] MORADIAN, R.; AZADI, S. Magnetism in defected single-walled boron nitride nanotubes. *EPL (Europhysics Letters)*, IOP Publishing, v. 83, n. 1, p. 17007, 2008.
- [138] KAMALIAN, M.; JALILI, Y.; ABBASI, A. Density functional theory calculations of the carbon nanotube based p–n junction by substitution of carbon atoms with b, n, ge and sn. *Indian Journal of Physics*, Springer, v. 89, n. 7, p. 663–669, 2015.
- [139] LIU, X. et al. Electronic properties of barium-intercalated single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, APS, v. 70, n. 24, p. 245435, 2004.
- [140] BOCKRATH, M. et al. Chemical doping of individual semiconducting carbon-nanotube ropes. *Physical Review B*, APS, v. 61, n. 16, p. R10606, 2000.

- [141] SCHRÖDINGER, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical review*, APS, v. 28, n. 6, p. 1049, 1926.
- [142] SCHIFF, L. I. *Quantum mechanics*. [S.l.]: New York: McGraw-Hill Book Company, 3rd Edition, 1968.
- [143] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, Wiley Online Library, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.
- [144] BALLHAUSEN, C.; HANSEN, A. E. Electronic spectra. *Annual Review of Physical Chemistry*, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 23, n. 1, p. 15–38, 1972.
- [145] VIANA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. Teoria quântica de moléculas e sólidos: Simulação computacional. *Editora Livraria da Física, São Paulo*, 2004.
- [146] KURTH, S.; MARQUES, M.; GROSS, E. Density-functional theory. In: *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*. Elsevier, 2005. p. 395–402. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016%2Fb0-12-369401-9%2F00445-9>>.
- [147] THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. [S.l.], 1927. v. 23, n. 5, p. 542–548.
- [148] FERMI, E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik*, Springer, v. 48, n. 1, p. 73–79, 1928.
- [149] MORGON, N. H. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2007.
- [150] FERMI, E. Statistical method to determine some properties of atoms. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, v. 6, n. 602-607, p. 5, 1927.
- [151] DIRAC, P. A. Note on exchange phenomena in the thomas atom. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. [S.l.], 1930. v. 26, n. 3, p. 376–385.
- [152] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- [153] MARTIN, R. M. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. [S.l.]: Cambridge university press, 2020.
- [154] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- [155] YU, H. S.; LI, S. L.; TRUHLAR, D. G. Perspective: Kohn-sham density functional theory descending a staircase. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing LLC, v. 145, n. 13, p. 130901, 2016.
- [156] JANESKO, B. G.; HENDERSON, T. M.; SCUSERIA, G. E. Screened hybrid density functionals for solid-state chemistry and physics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 3, p. 443–454, 2009.

- [157] CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, APS, v. 45, n. 7, p. 566, 1980.
- [158] PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, APS, v. 23, n. 10, p. 5048, 1981.
- [159] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- [160] PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review B*, APS, v. 45, n. 23, p. 13244, 1992.
- [161] BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, APS, v. 38, n. 6, p. 3098, 1988.
- [162] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, APS, v. 37, n. 2, p. 785, 1988.
- [163] COHEN, M. L. Electronic structure of solids. *Physics Reports*, Elsevier, v. 110, n. 5-6, p. 293–309, 1984.
- [164] BOER, K. W.; POHL, U. W. *Semiconductor physics*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2018.
- [165] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Física do estado sólido*. [S.l.]: Cengage Learning, 2011.
- [166] KOHANOFF, J. *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*. [S.l.]: Cambridge university press, 2006.
- [167] HERRING, C. A new method for calculating wave functions in crystals. *Physical Review*, APS, v. 57, n. 12, p. 1169, 1940.
- [168] KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, APS, v. 48, n. 20, p. 1425, 1982.
- [169] COHEN, M. L.; HEINE, V. The fitting of pseudopotentials to experimental data and their subsequent application. In: *Solid state physics*. [S.l.]: Elsevier, 1970. v. 24, p. 37–248.
- [170] AUSTIN, B. J.; HEINE, V.; SHAM, L. General theory of pseudopotentials. *Physical Review*, APS, v. 127, n. 1, p. 276, 1962.
- [171] HAMANN, D.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, APS, v. 43, n. 20, p. 1494, 1979.
- [172] TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical review B*, APS, v. 43, n. 3, p. 1993, 1991.
- [173] BACHELET, G. B.; HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M. Pseudopotentials that work: From h to pu. *Physical Review B*, APS, v. 26, n. 8, p. 4199, 1982.

- [174] KERKER, G. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, v. 13, n. 9, p. L189, 1980.
- [175] SOLER, J. M. et al. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 14, n. 11, p. 2745, 2002.
- [176] SÁNCHEZ-PORTAL, D. et al. Density-functional method for very large systems with lcao basis sets. *International journal of quantum chemistry*, Wiley Online Library, v. 65, n. 5, p. 453–461, 1997.
- [177] FERNANDEZ-SERRA, M. et al. Electron density in the peptide bonds of crambin. *Solid state communications*, Elsevier, v. 116, n. 7, p. 395–400, 2000.
- [178] LEBEDEV, N. et al. Effect of iron doping on protein molecular conductance. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 20, p. 14072–14081, 2018.
- [179] ARTACHO, E. et al. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. *physica status solidi (b)*, Wiley Online Library, v. 215, n. 1, p. 809–817, 1999.
- [180] ELSASSER, C. et al. Relativistic effects on ground state properties of 4d and 5d transition metals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 2, n. 19, p. 4371–4394, may 1990. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0953-8984/2/19/006>>.
- [181] LIU, Z. et al. Densification of carbon nanotube bundles for interconnect application. In: IEEE. *2007 IEEE International Interconnect Technology Conference*. [S.l.], 2007. p. 201–203.
- [182] THOMSEN, C.; REICH, S. Raman scattering in carbon nanotubes. In: *Light Scattering in Solid IX*. [S.l.]: Springer, 2006. p. 115–234.
- [183] KIM, U. et al. Effect of the tube diameter distribution on the high-temperature structural modification of bundled single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 109, n. 49, p. 23358–23365, 2005.
- [184] MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical review B*, APS, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976.
- [185] FAZZIO, A.; WATARI, K. Introdução à teoria de grupos com aplicações em moléculas e sólidos. *Editora UFSM, Santa Maria*, 1998.
- [186] JO, C.; KIM, C.; LEE, Y. H. Electronic properties of k-doped single-wall carbon nanotube bundles. *Physical Review B*, APS, v. 65, n. 3, p. 035420, 2002.
- [187] PETACCIA, L. et al. Electronic properties of clean and li-doped single-walled carbon nanotubes. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, Elsevier, v. 144, p. 793–797, 2005.
- [188] LARCIPRETE, R. et al. Transition from one-dimensional to three-dimensional behavior induced by lithium doping in single wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, APS, v. 71, n. 11, p. 115435, 2005.