

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
CURSO DE MESTRADO EM FÍSICA

Wesdneý dos Santos Melo

*Estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de bundles de
nanotubos de BN dupla camada sob pressão*

São Luís-MA, Brasil

2011

Wesdney dos Santos Melo

Estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de bundles de nanotubos de BN dupla camada sob pressão

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado em Física da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof^a. Silvete Coradi Guerini
Doutora em Física

São Luis-MA, Brasil

2011

Melo, Wesley dos Santos

Estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de *bundles* de nanotubos de BN dupla camada sob pressão / Wesley dos Santos Melo. - 2011.

48.f

Impresso por computador (fotocópia).

Orientadora: Silvette Coradi Guerini.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Física, 2011.

1. Física da matéria condensada. 2. Primeiros princípios. 3. Nanotubos de BN.
4. Molécula H_2SO_4 . 5. Pressão hidrostática. 6. Bundles I. Título.

CDU 538.9

Wesdneý dos Santos Melo

Estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de bundles de nanotubos de BN dupla camada sob pressão

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado em Física da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Física.

Aprovada em 18 de abril de 2011

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Silvete Coradi Guerini - UFMA

Doutora em Física

Prof^o. Eduardo Moraes Diniz - UFMA

Doutor em Física

Prof^o. Sérgio André Fontes Azevedo - UFPB

Doutor em Física

À minha família.

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, por ter me protegido de todos os males, me abençoado com uma saúde forte. Também por ter me ajudado e conduzido desde o início deste mestrado até sua conclusão.

À minha mãe Lúcia Regina Melo, que sempre cuidou de mim com muito amor e dedicação, me incentivou a estudar muito para alcançar um futuro melhor.

A meu pai Francisco Melo que muito me ajudou no decorrer da minha graduação e mestrado. Meu pai, meu herói que me ensinou a ser um homem honesto e honrado.

A meus irmão Jobney Melo e Disney Melo pelo apoio e pela motivação ao longo de todo este mestrado.

Quero agradecer a todos os meus familiares e amigos que de modo direto ou indireto contribuíram para a realização desta dissertação, em especial minha tia Felícia e minha prima Natália.

Agradeço, em especial, à professora Dra. Silvete Coradi Guerini, por seu trabalho de orientação, apoio, amizade, atenção e paciência que ficarão marcadas na minha vida. Agradeço por ter sido aquela que me ensinou os primeiros passos na área de pesquisa sendo minha orientadora de iniciação científica.

Aos professores Dr. David Lima Azevedo, Dr. Eduardo Moraes Diniz e Dr. Carlos Alberto, pelo apoio, pelos momentos de descontração, pela disposição em sempre ajudar, pelos conselhos e pelas orientações que me ajudaram e ajudarão muito.

Ao coordenador da pós-graduação de Física Prof. Dr. Manoel Messias Ferreira Junior e ao vice-coordenador Prof. Dr. Jerias Alves Batista pela atenção e pela disponibilidade em ajudar.

A todos os professores do departamento de Física e da pós-graduação, em especial aqueles que lecionaram disciplinas das quais estava como aluno.

Aos meus amigos que adquiri durante a graduação e mestrado, em especial: Kleber Anderson, Mauro Bogéia, Eduardo Carvalho, Alison Bruno, Roemir Peres, Diego, Rosinete, Fátima, Fredson. E a todos os meus companheiros do LSIM (Laboratório de Simulação).

Ao CENAPAD-SP pelo suporte computacional fornecido.

À CAPES pelo apoio financeiro durante a minha formação.

"Para uma tecnologia de sucesso, a realidade deve ter prioridade sobre as relações públicas, pois a Natureza não pode ser enganada." (Richard Feynman)

Resumo

No presente trabalho estudamos as propriedades estruturais e eletrônicas de *bundles* de nanotubos de BN de dupla camada (10,0)@(17,0) sem intercalação e intercalados com a molécula H_2SO_4 , submetidos à variação de pressão hidrostática. Para estudar tais propriedades usamos o método *ab initio*, baseado na teoria do funcional da densidade e da aproximação do gradiente generalizado para o termo de troca e correlação. Para realizar essas simulações utilizamos o código SIESTA. Realizamos a análise de todos os resultados obtidos e observamos que a seção transversal circular dos nanotubos sofre uma modificação geométrica quando a pressão aplicada é em torno de 1 GPa, tanto no sistema sem dopagem como no sistema dopado. Outra mudança estrutural observada, em ambos os sistemas, ocorre em torno de 10 GPa. A análise das propriedades eletrônicas foi realizada através da estrutura de bandas e foi observado que os dois sistemas considerados permanecem semicondutores, mas com redução no gap de energia. A análise da população de Mülliken no caso do sistema dopado mostra que os nanotubos doam cargas para a molécula H_2SO_4 e a quantidade de carga doada pelo tubo aumenta conforme a pressão aplicada aumenta.

Palavras-chave: Primeiros Princípios, Nanotubos de BN, Molécula H_2SO_4 , Pressão Hidrostática e Bundles.

Abstract

In this work we studied the structural and electronics properties $(10,0)@(17,0)$ of double wall BN nanotubes *bundle* without intercalation and intercalated with the H_2SO_4 molecule, submitted to variations of hydrostatic pressure. For to study such properties we used the *ab initio* method employing density functional theory in the approach of the generalized gradient approximation for the exchange and correlation terms. All the simulations were performed using the SIESTA code. In the analysis of all results we observed that the traverse circular section of the nanotubos suffers a structural modification when the applied pressure around 1 GPa both system. Another structural change observed, both systems, appears around 10 GPa. The analysis the electronic properties was accomplished through the bands structure, where it was observed that the two systems considered are semiconductors, but with reduction in the energy gap. The analysis of the population of Mülliken, in the case of the doped system with H_2SO_4 molecule, shows that the nanotubes transfer charge to H_2SO_4 molecule, and the transference increases with pressure.

Keyword: First Principles, BN Nanotubes, H_2SO_4 molecule, Hydrostatic Pressure and Bundles.

Sumário

Lista de Figuras	ix
1 Introdução	2
2 Nanotubos de BN	6
2.1 Estrutura dos Nanotubos de BN	6
2.2 Propriedades Eletrônicas e Mecânicas dos BNNT's	9
2.3 Síntese de Nanotubos de BN e Aplicações	10
3 Metodologia	12
3.1 Fundamentação Teórica	12
3.2 Teoria do Funcional da Densidade	15
3.2.1 Aproximações para o termo de troca-correlação	18
3.3 Pseudopotencial	19
3.4 Funções de Base Atômica	22
3.4.1 Número de orbitais por átomos	22
3.4.2 Alcance e forma dos orbitais atômicos numéricos	23
4 Resultados	25
4.1 <i>Bundle</i> de BNNT's de dupla camada (10,0)@(17,0) sob pressão hidrostática	29
4.2 <i>Bundle</i> BNNT's (10,0)@(17,0) dopado com H_2SO_4 sob pressão hidrostática	35
5 Conclusão	42

Lista de Figuras

2.1	Representação dos (a) BNSWNT's, (b) BNMWNT's formados por duas camadas e dos (c) bundle de BNSWNT's . As bolas marrom e amarelas representam os átomos de B e N, respectivamente.	7
2.2	Representação esquemática da folha hexagonal de BN. Enrolando-se a folha na direção de \vec{C}_h forma-se um cilindro, dando origem a um BNNT.	8
2.3	Os três tipos possíveis de estruturas para os BNNT's: (a) <i>armchair</i> (5,5), (b) <i>zig-zag</i> (9,0), (c) <i>quiral</i> (9,4).	9
3.1	Ciclo de autoconsistência [43].	18
3.2	Figura ilustrativa de um átomo hipotético.	20
4.1	Estrutura cristalina do nanotubo de BN de dupla camada (10,0)@(17,0) com a molécula H_2SO_4 . O átomo de N é representado pela cor vermelha, o átomo de B é representado pela cor cinza e os átomos de H, S e O da molécula são representados, respectivamente, pelas cores branca, amarela e verde.	26
4.2	Estrutura cristalina da molécula H_2SO_4	27
4.3	Zona de Brillouin de uma rede hexagonal, com pontos de alta simetria.	28
4.4	Estrutura relaxada do <i>bundle</i> de BNNT's (10,0)@(17,0) submetidos a pressão de 0,0, 1,0, 7,0, 10,0, 15,0 e 20,0 GPa. O átomo de N é representado pela cor vermelha e o átomo de B é representado pela cor cinza.	30
4.5	Gráfico da distância entre os centros do <i>bundle</i> de BNNT's (10,0)@(17,0) submetidos a pressão, representada pelos parâmetros a e b	31

-
- 4.6 Diferença percentual no volume relativo em função da pressão do *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) submetidos a pressão. 31
- 4.7 Diferença percentual no volume relativo em função da pressão do *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) submetidos a pressão. 32
- 4.8 Estrutura de banda dos *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) submetidos a pressão de 0,0, 1,0, 7,0, 10,0, 15,0 e 20,0 GPa. A linha pontilhada representa o nível de Fermi. 33
- 4.9 Estrutura relaxada do *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) dopados com H_2SO_4 sob pressão de 0,0, 1,0, 7,0, 10,0, 15,0 e 20,0 GPa. O átomo de N é representado pela cor vermelha, o átomo de B é representado pela cor cinza e os átomos da molécula H, S e O são representados, respectivamente, pelas cores branca, amarela e verde. 36
- 4.10 Gráfico da distância entre o centros do *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) dopados com H_2SO_4 , representada pelos parâmetros **a** e **b**, em função da variação da pressão hidrostática. 37
- 4.11 Diferença percentual no volume relativo como função da pressão, para o *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) dopados com H_2SO_4 37
- 4.12 Comportamento da energia coesiva devido à variação de pressão, para o *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) dopados com H_2SO_4 38
- 4.13 Estrutura de banda do *bundle* de BNNTs (10,0)@(17,0) dopados com H_2SO_4 sob pressão de (a) 0,0, (b) 1,0, (c) 7,0, (d) 10,0, (e) 15,0 e (f) 20,0 GPa. O nível de Fermi é representado pela linha pontilhada. 39
- 4.14 Densidade de estados projetada (PDOS) do bundles de BNNT's dopados com H_2SO_4 sob pressão de (a) 10,0 GPa, (b) 15,0 GPa, (c) 20,0 GPa. O nível de Fermi é representado pela linha pontilhada. 40

1 Introdução

Atualmente presenciamos uma revolução na ciência e na tecnologia, devido à busca pela miniaturização. Tal busca conduziu a ciência à escala nanométrica. Todo esse processo de redução acabou refletindo na nossa vida diária quando passamos a dispor de equipamentos cada vez menores.

Observou-se que os materiais em escala nanométrica ($10^{-9} m$) apresentam mudanças excepcionais em suas propriedades. Tais mudanças são causadas por efeitos quânticos. O grafite é um material macio; em nanoescala poderá se tornar mais resistente e seis vezes mais leve que o aço. Com tal exemplo podemos ver a importância de estudar os materiais em escala nano.

Durante vários anos somente o grafite e o diamante eram as formas alotrópicas conhecidas do carbono [1]. No grafite os átomos de carbono estão organizados em camadas planas de anéis hexagonais e interligados de modo que cada átomo de carbono tem ligações com três outros da mesma camada. O grafite é um condutor razoável de eletricidade devido à mobilidade dos elétrons nas fracas ligações entre os orbitais. No diamante, os átomos de carbono formam ligações simples com quatro átomos de carbono dispostos tetraedricamente em torno de si. Esta estrutura torna o diamante extremamente duro, mais denso e quimicamente menos reativo do que o grafite [2].

Em 1985 descobriram-se os fulerenos [3], que são compostos que contêm carbonos não na forma do grafite, mas de uma forma distorcida, de maneira que vários carbonos se inclinam sobre si mesmos, formando uma superfície fechada. A estrutura mais conhecida dentre todos os fulerenos é a do C_{60} , que contém 60 átomos de carbono. Alguns fulerenos têm menos que 60 átomos de carbono (como o C_{10} , C_{20} e C_{30}) e outros números ainda maiores de átomos de carbono (C_{70} , C_{240} , C_{540}) [2].

Uma outra descoberta importante ocorreu em 1991 quando Sumio Iijima, através de um microscópio eletrônico de transmissão, obteve imagens do que posteriormente receberia o nome de nanotubos de carbono [4]. Iijima em seu experimento percebeu a formação de cilindros que possuíam múltiplas camadas concêntricas. A partir dessa descoberta vários estudos foram realizados com esse material, o que acabou gerando especulações teóricas para possíveis aplicações tecnológicas, devido seu comportamento eletrônico singular.

Dentre todos os materiais conhecidos, os nanotubos possuem a maior resistência mecânica, são difíceis de serem quebrados e deformados. Suas propriedades eletrônicas estão diretamente relacionadas com a sua geometria, ou seja, com seu diâmetro e com sua helicidade [5]. Em geral os nanotubos apresentam propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas muito interessantes e suas propriedades químicas e físicas podem ser sensíveis ao ambiente em que se encontram. Tal versatilidade fez com que essas estruturas moleculares passassem a ser intensamente pesquisadas no mundo.

Alterar as propriedades eletrônicas e estruturais dos nanotubos de carbono os tornam mais atrativos para as potenciais aplicações em dispositivos eletrônicos e em sensores químicos [6, 7]. Esta alteração pode ser feita de várias formas, dentre as quais estão: colocar uma molécula específica na superfície do nanotubo, submetê-lo a pressão ou submetê-lo a um campo elétrico.

Todas essas propriedades instigaram muitos pesquisadores a obterem compostos similares ao nanotubo de carbono e ao fulereno baseados em outros materiais. Iniciou-se então um labor em busca de materiais de outros elementos químicos que tenham comportamento similar aos materiais de carbono. O primeiro material a ganhar destaque foi o nitreto de boro (BN). O BN é um composto químico constituído de iguais proporções de átomos de boro e de nitrogênio, possui formas estruturais semelhantes ao carbono, a fase hexagonal (h-BN) é estruturalmente similar ao grafite e a fase cúbica (c-BN) é similar ao diamante. O BN na fase c-BN apresenta características muito interessantes, tais como: é um material bastante duro, perdendo somente para o diamante, é quimicamente inerte com o ferro ou ligas ferrosas (possui maior resistência a oxidação do que o carbono), possui alta condutividade térmica, baixa constante dielétrica, alto ponto de fusão, não tóxico,

baixa expansão térmica e possui grande gap de energia (aproximadamente 6,4 eV) [8, 9], podendo ainda ser dopado tanto por impurezas do tipo-*p* quanto do tipo-*n*.

Os nanotubos de BN (BNNT's) foram teoricamente propostos em 1994 [10, 11] e sintetizados em 1995 [12]. Na síntese observou-se que os nanotubos de BN obtidos eram de múltiplas camadas. Desde então, despertaram muita atenção e vários estudos foram realizados com os BNNT's. Os nanotubos de BN são estruturas que apresentam interessantes propriedades físicas e químicas, assim como os nanotubos de carbono.

Atualmente os materiais de BN são usados em materiais isolantes, diodos ópticos que operam na faixa ultravioleta, detectores UV, indústria de cosméticos, ferramentas de corte, substratos para dispositivos eletrônicos e lubrificantes. Diante desse contexto, os nanotubos de BN se tornam estruturas atraentes para a realização de pesquisas [13].

Da mesma maneira que os nanotubos de carbono, os nanotubos de BN podem ter suas propriedades alteradas para potencializar suas aplicações nas mais diversas áreas científicas. Essa possibilidade de alteração das propriedades dos BNNT's nos motivou a realizar, na presente dissertação, um estudo teórico de *bundle* (feixe) de nanotubos de BN de dupla camada intercalados com a molécula H_2SO_4 sob pressão hidrostática. Para uma investigação mais completa, também estudamos nanotubos de dupla camada aplicando pressão hidrostática sem a molécula H_2SO_4 .

Nosso objetivo é verificar, através da simulação computacional, quais mudanças ocorrerão nas propriedades dos BNNT's, ao interagirem com H_2SO_4 , e serem submetidos a diferentes valores de pressão. Na literatura, encontram-se diversos estudos desenvolvidos por grupos experimentais e teóricos, referentes à modificação estrutural e eletrônica de nanotubos de carbono de dupla camada submetidos à pressão. Este tipo de estudo em nanotubos de BN não é comum, por esta razão, decidimos estudar tais materiais através desse tipo de deformação e verificar quais as modificações que ocorrem.

No capítulo 2 discorremos sobre BNNT's abordando sua estrutura, propriedades eletrônicas e mecânicas, síntese e aplicações. No capítulo 3 expomos os métodos teóricos empregados neste trabalho, que basicamente consistem do método de primeiros princípios

baseado na teoria do funcional da densidade, pseudopotencial e funções de base atômica. No capítulo 4 apresentamos nossos resultados, juntamente com as análises feitas dos sistemas estudados. No capítulo 5 apresentamos as conclusões.

2 Nanotubos de BN

2.1 Estrutura dos Nanotubos de BN

Assim como os nanotubos de carbono, os nanotubos de BN podem ser descritos, de forma ilustrativa, como uma folha do tipo grafeno, só que constituída de boro e nitrogênio, enroladas no formato de um cilindro [14]. Estas folhas podem formar estruturas variadas. Podemos ter nanotubos formados apenas por uma única folha (figura 2.1 (a)), denominados de nanotubos de única camada - BNSWNT's (do inglês *boron nitride single-wall nanotubes*) ou nanotubos formados por mais de uma folha (figura 2.1 (b)), conhecidos como nanotubos de múltiplas camadas - BNMWNT's (do inglês *boron nitride multi-wall nanotubes*). O conjunto de vários nanotubos ou feixe de nanotubos é chamado de *bundle* (figura 2.1 (c)).

A folha do tipo grafeno de BN é uma rede hexagonal bidimensional (figura 2.2) onde os vetores da base \vec{a}_1 e \vec{a}_2 estão relacionados com o parâmetro de rede \mathbf{a} e o comprimento da ligação boro-nitrogênio \vec{a}_{B-N} da seguinte forma: $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}a_{B-N}$, onde $a_{B-N}=1,45 \text{ \AA}$ [10].

A estrutura atômica dos BNNT's é diretamente dependente do vetor quiral \vec{C}_h , que é dado por $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m)$, onde n e m são inteiros e $0 \leq m \leq n$. Os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 podem ser escritos em termos de \mathbf{a} e das coordenadas x e y da seguinte forma [14]:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) a \quad e \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) a. \quad (2.1)$$

O diâmetro do tubo d_t e o ângulo quiral θ (ângulo formado pelos vetores \vec{C}_h e \vec{a}_1)

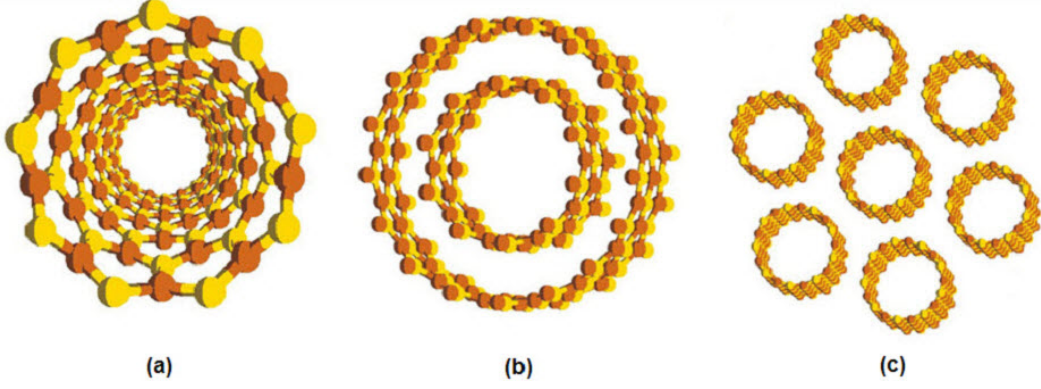


Figura 2.1: Representação dos (a) BNSWNT's, (b) BNMWNT's formados por duas camadas e dos (c) bundle de BNSWNT's . As bolas marrom e amarelas representam os átomos de B e N, respectivamente.

são obtidos através das seguintes expressões:

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a_{B-N} \sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}}{\pi} \quad (2.2)$$

e

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{n + \frac{m}{2}}{\sqrt{n^2 + nm + m^2}}, \quad (2.3)$$

onde θ pode assumir somente valores no intervalo $0 \leq \theta \leq 30^\circ$, devido à simetria hexagonal da folha de BN [15].

O vetor quiral define a direção em torno da qual a folha será enrolada. O vetor normal a \vec{C}_h e cuja direção é paralela ao eixo do tubo é chamado vetor de translação \vec{T} que é dado pela expressão $\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2)$, onde t_1 e t_2 são números inteiros relacionados com os índices n e m por [14]:

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R} \quad e \quad t_2 = -\frac{2n + m}{d_R}, \quad (2.4)$$

d_R é o máximo divisor comum de $2m + n$ e $2n + m$. Porém, se introduzirmos d como o máximo divisor comum de n e m , então d_R pode ser definido da seguinte maneira:

$$d_R = \begin{cases} d & \text{se } n - m \text{ não for múltiplo de } 3d \\ 3d & \text{se } n - m \text{ for múltiplo de } 3d \end{cases} \quad (2.5)$$

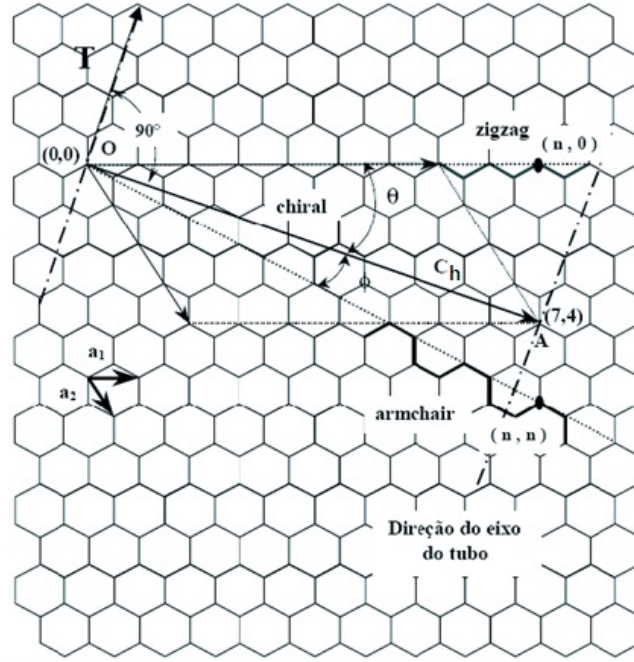


Figura 2.2: Representação esquemática da folha hexagonal de BN. Enrolando-se a folha na direção de \vec{C}_h forma-se um cilindro, dando origem a um BNNT.

Pode-se ainda determinar o comprimento da célula do tubo ($|\vec{T}|$) e o número de hexágonos por célula unitária (N), através das expressões abaixo [14]:

$$|\vec{T}| = \frac{\sqrt{3}|\vec{C}_h|}{d_R} \quad (2.6)$$

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_R} = \frac{2|\vec{C}_h|^2}{a^2 d_R} \quad (2.7)$$

Dependendo do ângulo quiral podemos ter três tipos de estruturas para os nanotubos de BN. Para $\theta = 30^\circ$ implica que $\vec{C}_h = (n, n)$, nesse caso o nanotubo é denominado *armchair* (figura 2.3 (a)). Para $\theta = 0^\circ$ temos $\vec{C}_h = (n, 0)$, nesse caso o nanotubo será chamado de *zig-zag* (figura 2.3 (b)) e para $0 < \theta < 30^\circ$ teremos nanotubos do tipo *quiral*, $\vec{C}_h = (n, m)$ (figura 2.3 (c))[14, 15].

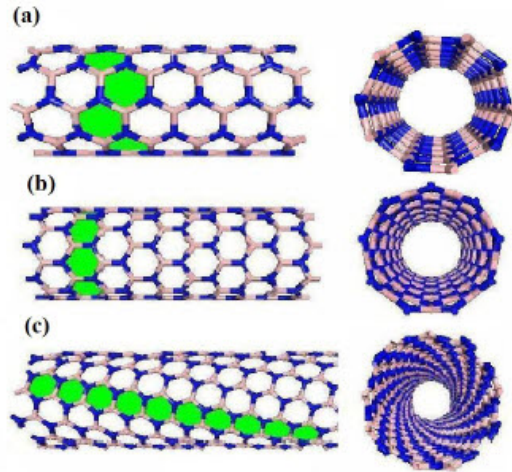


Figura 2.3: Os três tipos possíveis de estruturas para os BNNT's: (a) *armchair* (5,5), (b) *zig-zag* (9,0), (c) *quiral* (9,4).

2.2 Propriedades Eletrônicas e Mecânicas dos BNNT's

Dependendo do diâmetro do tubo e da quiralidade, os nanotubos de carbono podem ter características metálicas ou semicondutoras [15]. Diferentemente dos CNT's, as propriedades eletrônicas dos nanotubos de BN não dependem do diâmetro ou da quiralidade.

Em 1994, Blase e colaboradores [11], utilizando cálculo *ab initio* e aproximações LDA mostraram que os BNNT's possuem caráter estável e um comportamento semelhante a semicondutores. Nesse mesmo trabalho, Blase e colaboradores, verificaram que os BNNT's do tipo $(n, 0)$ possuem gap direto (quando o mínimo da banda de condução coincide com o máximo da banda de valência no mesmo ponto da zona de Brillouin) no ponto Γ e os do tipo (n, n) um gap indireto (quando o mínimo da banda de condução não coincide com o máximo da banda de valência) na direção $\Gamma - X$. A explicação dada até então, é que esse fenômeno ocorre devido a alta ionicidade da folha de h-BN e seu alto gap de energia ($\approx 5,8$ eV) [16].

Os experimentos realizados para analisar os nanotubos de BN fazem uso de técnicas que venham permitir estudos na escala de tamanho dos tubos. Nesse cenário duas técnicas se destacam: microscopia de tunelamento [17] e a espectroscopia eletrônica de baixa

energia [18]. A microscopia de tunelamento foi inventado por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, em 1981, foi o primeiro instrumento capaz de gerar imagens reais de superfícies com resolução atômica, e em 1986 rendeu a seus autores o prêmio Nobel de Física [19]. Imagens obtidas com microscopia de tunelamento mostraram que os BNNT's realmente possuem um alto gap entre 4,5 eV e 4,8 eV para tubos com diâmetro superior a 5 nm [17]. A espectroscopia eletrônica de baixa energia revela que a constante dielétrica para os nanotubos de BN possuem uma transição entre π e π^* em 5,4 eV [18], que está em concordância com os cálculos teóricos já obtidos [11, 16].

Em 1998 o estudo sobre as propriedades mecânicas dos BNNT's deu um passo importante, pois nesse ano Chopra e Zettl [20] obtiveram experimentalmente um valor de $1,22 \pm 0,24$ TPa para o módulo de elasticidade através da amplitude de vibração térmica. Esse valor é da mesma ordem de grandeza do encontrado para os CNT's mas ligeiramente menor. Outro importante avanço ocorreu com Dumitrica e colaboradores ao estudarem, utilizando métodos de dinâmica molecular clássica e *ab initio*, os deslocamentos estruturais dos nanotubos de BN quando submetidos a uma alta tensão (flexão, compressão e torção). Os resultados mostraram que os BNNT's são mais resistentes do que os CNT's para temperaturas elevadas e muito flexíveis, podendo ser dobrados em grandes ângulos sem a ocorrência de fraturas [21].

Além das propriedades anteriormente citadas, os nanotubos de BN possuem alta condutividade térmica [22], uma resistência química muito melhor que os nanotubos de carbono [23] e podem ter suas propriedades eletrônicas e estruturais modificadas de várias formas, tais como: processo de dopagem, aplicação de campos elétricos e por deformações estruturais.

2.3 Síntese de Nanotubos de BN e Aplicações

A síntese de nanotubos de BN é realizada por vários grupos de pesquisas, e dentre os métodos utilizados três ganharam destaque: descarga por arco-voltaico, ablação por laser e deposição de vapor químico. O primeiro resultado de produção de nanotubos

de BN com múltiplas camadas, foi apresentada em 1995 por Chopra e colaboradores [12], usando a técnica de descarga por arco-voltaico, que envolvia um eletrodo de tungstênio (ânodo) preenchido com pó de BN na fase hexagonal e um eletrodo de cobre (cátodo). Em resumo, esta técnica se baseia numa descarga de arco elétrico gerado entre dois eletrodos numa atmosfera inerte [24]. O método de ablação por laser consiste em aquecer amostras de cristal de h-BN mediante laser numa atmosfera de gás inerte [25]. A desvantagem deste método está na baixa produção dos nanotubos e na grande quantidade de impurezas contidas entre os tubos. Outro método utilizado no processo de produção dos BNNT's é a deposição de vapor químico, que consiste na evaporação de óxido de boro e magnésio e que usa como catalisadores pó de NiB ou Ni₂B [26, 27]. A deposição de vapor químico é um processo no qual ocorre reação química, entre um composto volátil do material a ser depositado e outros gases, produz um sólido não-volátil que é depositado atômicamente em um substrato. Este método é mais barato comparado às outras técnicas apresentadas, permitindo a produção de nanotubos de BN em larga escala com diâmetros diferentes e comprimentos aproximadamente iguais.

Com as propriedades anteriormente citadas e com o avanço dos métodos de síntese dos BNNT's, surge também várias possíveis aplicações destas estruturas. Os nanotubos de BN podem ser usados em revestimentos de cabos coaxiais [28, 29], equipamento de armazenamento de dados, sensores de pressão e temperatura [30, 31], na fabricação de filtros solares físicos, na fabricação de nano-osciladores que operam numa frequência de GHz [32], como dispositivos eletrônicos para certas aplicações, para servir como "gaiolas de proteção" para alguns materiais encapsulados [33, 34, 35] e em sistemas de armazenamento de gás [36].

3 Metodologia

O estudo das propriedades dos materiais em escala atômica ganhou um avanço significativo com o passar dos anos, principalmente, devido ao surgimento de métodos eficientes, para a realização de cálculos com maior número de átomos, e o desenvolvimento de supercomputares. Na física teórica o uso de computadores como importante ferramenta para a realização de simulações não é algo novo, no entanto, os inúmeros problemas que podem ser atacados e os limites que podem ser atingidos é novidade.

Recriar a realidade através da simulação computacional possui sua importância ao permitir o descobrimento e o entendimento de novos comportamentos dos materiais em escalas cada vez menores, ou seja, nanoescala, sem que para isso necessitem gastar com atividades e equipamentos que podem ser dispendiosos. Porém, para isso, precisamos de uma teoria forte, consistente e versátil que produzam resultados que estejam em concordância com a realidade.

O cálculo via método *ab initio* em nenhum momento contém parâmetros ajustáveis a experimento ou a qualquer outro cálculo. Com esse método é possível determinar várias propriedades do material em estudo, como por exemplo: parâmetro de rede, geometria de menor energia, energia de formação, compressibilidade, distribuição de carga eletrônica e outros. Nas seções posteriores discutiremos sobre a teoria necessária para a realização do cálculo de estrutura eletrônica.

3.1 Fundamentação Teórica

Todas as informações físicas e químicas estão inseridas na função de onda ψ do

sistema, logo o ponto de partida é resolver a equação de Schrödinger [37]. A forma desta equação independente do tempo é escrita como:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (3.1)$$

O operador \hat{H} é conhecido como Hamiltoniano, nele estão contidas as informações sobre a energia do sistema, onde \vec{r} representa as posições dos elétrons e \vec{R} representa as posições dos núcleos do sistema. A expressão do Hamiltoniano para N núcleos e n elétrons é dada por:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}. \quad (3.2)$$

Onde os termos do Hamiltoniano, em unidades atômicas, são dados por:

$$\hat{T}_N = \sum_j \frac{\hat{P}_j^2}{2M_j}, \quad (3.3)$$

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{jJ} \frac{Z_j Z_J}{|\vec{R}_j - \vec{R}_J|}, \quad (3.4)$$

$$\hat{T}_e = \sum_i \frac{\hat{P}_i^2}{2}, \quad (3.5)$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{iI} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_I|}, \quad (3.6)$$

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{ji} \frac{Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|}, \quad (3.7)$$

sendo M_j a massa do núcleo j , \hat{T}_N e \hat{T}_e o operador energia cinética dos núcleos e o operador energia cinética dos elétrons, respectivamente. \hat{V}_{NN} , \hat{V}_{ee} e \hat{V}_{Ne} energia potencial de repulsão núcleo-núcleo, repulsão elétron-elétron e atração núcleo-elétron, respectivamente. \hat{P}_j é o operador diferencial momento dos núcleos e \hat{P}_i é o operador diferencial momento

dos elétrons, Z_j e Z_J são as cargas nuclear dos núcleos j e J . \vec{R}_j e \vec{R}_J são as posições nucleares dos núcleos j e J , \vec{r}_i e \vec{r}_I são as posições eletrônicas i e I .

Aparentemente a equação (3.1) é simples, no entanto, ela possui solução exata somente para sistemas hidrogenóides, e quando se trata de sistemas complexos é necessário munir-se de aproximações. O objetivo é utilizar métodos eficientes que tratem as correlações eletrônicas, de tal forma, que possibilite estudar fenômenos da matéria através da equação (3.1). Para tornar viável a solução da equação de onda utiliza-se a aproximação de Born-Oppenheimer que consiste em separar os movimentos dos núcleos e elétrons. Como a massa do núcleo é muito maior que a do elétron, pode-se afirmar que os elétrons movem-se em um campo de núcleos fixos [38]. Desta forma o hamiltoniano se dividirá em duas partes, a contribuição eletrônica e a contribuição nuclear.

Resolve-se primeiro a parte eletrônica, considerando que as coordenadas nucleares sofram leves deslocamentos. A parte eletrônica será resolvida fazendo uso do hamiltoniano eletrônico \hat{H}_{el} , sem os termos nucleares \hat{T}_N e \hat{V}_{NN} da equação (3.2), escrito como:

$$\hat{H}_{el}\psi_{el}(\vec{r}) = E_{el}\psi_{el}(\vec{r}). \quad (3.8)$$

Onde:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}, \quad (3.9)$$

sendo ψ_{el} uma função de onda normalizada e que obedece ao princípio da exclusão de Pauli. Para um sistema de muitos elétrons, resolver a equação (3.8) foi durante muitos anos um grande problema. A solução da estrutura eletrônica pode ser obtida através do método de Hartree- Fock (HF). No método de HF a função de onda eletrônica de N partículas é escrita como um produto antissimétrico de N funções de onda de um elétron denominadas orbitais moleculares. Tal método possui uma desvantagem por não considerar a correlação eletrônica. Há, porém, uma forma alternativa de solucionar esse problema para o estado fundamental, a qual estrutura-se na redefinição da variável básica do problema como sendo a densidade eletrônica, ao invés da função de onda. Na DFT (do inglês *Density Functional Theory*-DFT) a função de onda deixa de ser a variável básica

para dar lugar à densidade eletrônica, ou seja, a equação de Schrödinger de N elétrons com a função de onda de $3N$ variáveis, será escrita como uma equação da densidade eletrônica que possui somente três variáveis. Tal mudança facilita, de forma considerável, a obtenção da solução do problema de muitos corpos. Diante dessas vantagens optamos em utilizar na atual dissertação a Teoria do Funcional da Densidade.

3.2 Teoria do Funcional da Densidade

A teoria do funcional da densidade pode ser tratada como uma formulação da mecânica quântica, não baseada na função de onda, mas na densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. A teoria criada em 1964 por P. Hohenberg e Walter Kohn [39], rendeu a Kohn o Nobel de química em 1998, e atualmente é o método mais usado para o cálculo de estrutura eletrônica. Com a auxílio de computadores ela possibilita a compreensão e a previsão das propriedades dos átomos, moléculas e sólidos.

Os fundamentos da DFT estruturam-se em dois postulados básicos. O primeiro diz que o potencial externo $v_{ex}(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional univocamente da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. O segundo diz que a energia do estado fundamental obedece a um princípio variacional, sendo mínima para a densidade eletrônica exata do sistema no estado fundamental.

A energia do estado fundamental de um sistema multieletrônico sob um dado potencial externo $v_{ex}(\vec{r})$, pode ser escrita como [40]:

$$E[\rho(\vec{r})] = \int v_{ex}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + F[\rho(\vec{r})]. \quad (3.10)$$

O primeiro termo é a contribuição do potencial externo $v_{ex}(\vec{r})$. O segundo termo $F[\rho(\vec{r})]$ é conhecido como funcional universal de $\rho(\vec{r})$, ele representa a contribuição da energia cinética, a energia de interação do sistema, e independe do potencial externo. Podemos escrever $F[\rho(\vec{r})]$ como:

$$F[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + G[\rho(\vec{r})], \quad (3.11)$$

onde o primeiro termo é a energia clássica de Coulomb (termo de Hartree). Kohn e Sham, em 1965, desenvolveram uma aproximação para $G[\rho(\vec{r})]$ onde podemos escrevê-lo da seguinte forma [41]:

$$G[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{tc}[\rho(\vec{r})]. \quad (3.12)$$

Nessa equação $T[\rho(\vec{r})]$ é a energia cinética de um sistema fictício de partículas não interagentes e o termo E_{tc} é a energia de troca (devido ao princípio de exclusão de Pauli) e correlação (devido ao movimento correlacionado dos elétrons). Nesse termo são inseridas todas as informações sobre a troca e correlação eletrônica. Se a densidade variar paulatinamente E_{tc} é dado por:

$$E_{tc}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{tc}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (3.13)$$

onde ε_{tc} é a densidade de troca e correlação de um gás de elétrons de densidade $\rho(\vec{r})$ [41].

A energia total do sistema pode ser obtida substituindo (3.12) em (3.11):

$$E[\rho(\vec{r})] = \int v_{ex}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + T[\rho(\vec{r})] + E_{tc}[\rho(\vec{r})]. \quad (3.14)$$

Substituindo (3.13) em (3.14) temos:

$$E[\rho(\vec{r})] = \int v_{ex}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + T[\rho(\vec{r})] + \int \varepsilon_{tc}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (3.15)$$

Devemos obter as equações que descrevem o estado fundamental do sistema. Para isso, aplica-se o princípio variacional. Assim procuraremos o mínimo de energia $E[\rho(\vec{r})]$, com a restrição de manter fixo o número de partículas. Na linguagem matemática faremos $\delta \{E[\rho(\vec{r})] - \varepsilon [\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} - N]\} = 0$, mantendo $\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = N$, sendo ε um multiplicador de Lagrange. Agindo desta forma temos [42]:

$$\int d^3\vec{r}\delta\rho(\vec{r}) \left[\frac{\delta T[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} + v_{ex} + \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \mu_{tc} - \varepsilon \right] = 0. \quad (3.16)$$

Na equação acima μ_{tc} é o potencial de troca-correlação, escrito como:

$$\mu_{tc} = \frac{\delta E_{tc}}{\delta\rho(\vec{r})}. \quad (3.17)$$

Com o objetivo de facilitar a obtenção da solução da equação (3.16), devido a dificuldade de escrever $T[\rho(\vec{r})]$ como função da densidade eletrônica, é viável escrevermos $\rho(\vec{r})$ e $T[\rho(\vec{r})]$ em função dos orbitais $\psi_i(\vec{r})$ de uma partícula que não interage com a densidade $\rho(\vec{r})$, logo:

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

e

$$T[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int d^3\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}). \quad (3.19)$$

De posse das equações (3.18) e (3.19) Kohn e Sham propuseram uma equação, conhecida como equação de Kohn-Sham (KS) [41], dada por

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ex}(\vec{r}) + \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \mu_{tc} \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (3.20)$$

Fazendo

$$v^{KS}[\rho(\vec{r})] = v_{ex}(\vec{r}) + \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \mu_{tc}[\rho(\vec{r})], \quad (3.21)$$

temos:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}[\rho(\vec{r})] \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.22)$$

$$\hat{H}^{KS} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.23)$$

onde ε_i são os autovalores de energia do hamiltoniano de Kohn-Sham \hat{H}^{KS} e $v^{KS}[\rho(\vec{r})]$ é o potencial de Kohn-Sham que está escrito em função do potencial de troca-correlação μ_{tc} .

O método para encontrar uma boa aproximação para μ_{tc} será descrito posteriormente.

Esse conjunto de equações nos conduz à obtenção da energia total e da densidade de carga do sistema [42]. Parte-se de uma densidade eletrônica inicial $\rho(\vec{r})$, encontram-se os elementos do hamiltoniano de KS, resolve-se a equação de Kohn-Sham e encontram-se os novos orbitais moleculares $\psi_i(\vec{r})$. A partir dos novos orbitais recalcula-se $\rho(\vec{r})$ [40]. Esse é um processo autoconsistente como ilustra a figura 3.1 [43].

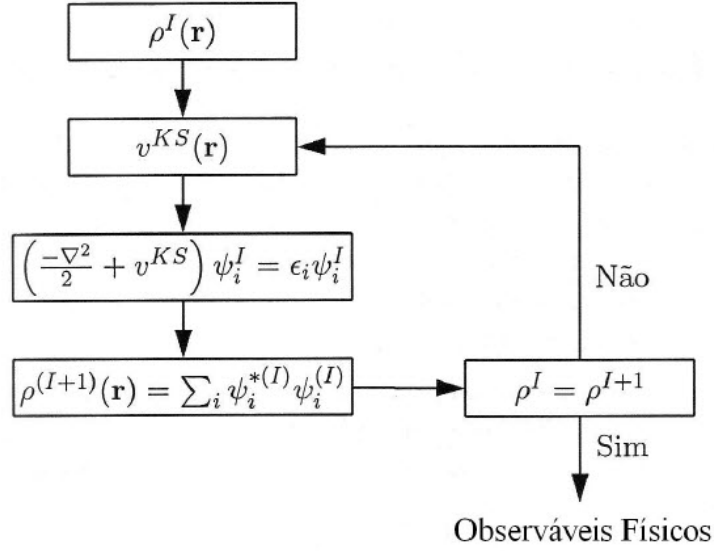


Figura 3.1: Ciclo de autoconsistência [43].

Manipulando as equações (3.18), (3.19) e (3.22) é possível obter a energia total do sistema em termos dos autovalores do hamiltoniano de KS, dada por:

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_{tc}(\vec{r}) - \mu_{tc}[\rho(\vec{r})]] d^3\vec{r} \quad (3.24)$$

3.2.1 Aproximações para o termo de troca-correlação

A forma exata para o potencial de troca e correlação não é conhecida, não possui solução analítica, e a aplicabilidade da DFT depende diretamente desse termo.

Para solucionar esse problema Kohn e Sham propuseram uma aproximação chamada de LDA (do inglês *Local Density Approximation*) [41], que está baseada na teoria do gás

homogêneo, sendo que a densidade local $\rho(r)$ sofre pequenas variações, ou seja, cada região do sistema em estudo comporta-se como um gás uniforme de elétrons. A energia de troca e correlação é aproximadamente obtida pela seguinte equação:

$$E_{tc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{tc}^{gh}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (3.25)$$

onde ε_{tc}^{gh} é a energia de troca e correlação para cada partícula de um gás homogêneo. Com esta aproximação, as equações de Kohn-Sham são pouco mais difíceis de resolver do que o átomo de hidrogênio. Não obstante, os cálculos já não podem ser efetuados analiticamente, entretanto, as equações são facilmente resolvidas numericamente. Apesar da sua simplicidade, a LDA fornece resultados satisfatórios para parâmetro de rede e estrutura de bandas, no entanto, quando a densidade não for uniforme ela poderá apresentar falhas em seus resultados, gerando imprecisão na obtenção das propriedades físicas.

Para resolver tal problema é preciso inserir a variação da densidade de carga em uma nova aproximação. Essa aproximação é chamada de GGA (do inglês *Generalized Gradient Approximation*), esta é mais complexa que a LDA, pois a energia está em função tanto da densidade $\rho(r)$ como do gradiente da densidade $\nabla\rho(\vec{r})$. Através do método GGA a energia de troca e correlação é aproximadamente dada por:

$$E_{tc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{tc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (3.26)$$

As propostas para a aproximação do termo de troca e correlação não ficam somente nas aproximações LDA e GGA. Vários outros métodos foram desenvolvidos ao longo dos anos, mas sem dúvida estes são ainda os mais usados. Em nosso trabalho utilizamos o método GGA para o cálculo do termo de troca e correlação.

3.3 Pseudopotencial

O pseudopotencial torna mais simples o cálculo de estrutura eletrônica, fazendo a substituição de um problema que envolve todos os elétrons, por outro que envolve apenas

os elétrons que contribuem mais efetivamente para as ligações.

O átomo pode ser dividido em duas partes fundamentais, caroço e valência, como ilustrado na figura 3.2. O caroço é formado pelo núcleo e pelos elétrons mais fortemente ligados a ele, estes compõem a parte mais interna do átomo delimitada por um raio de corte r_c , e não contribuem de forma significativa para as ligações. A valência é composta pelos elétrons mais fracamente ligados ao núcleo, seus elétrons estão mais afastados de r_c e participam diretamente nas ligações possibilitando a formação de moléculas e sólidos. Os elétrons de valência possuem orbitais com formas mais suaves. Sentem um acentuado potencial de atração, devido ao núcleo, e um potencial repulsivo, devido os elétrons do caroço, provocando assim, o surgimento de um potencial efetivo para os elétrons da valência, de atração, denominado pseudopotencial. O objetivo é substituir o potente potencial iônico e o potencial causado pelos elétrons de caroço por um pseudopotencial. Utilizando este método os cálculos de estrutura eletrônica são simplificados.

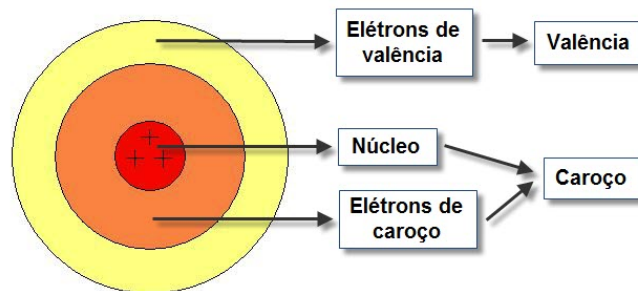


Figura 3.2: Figura ilustrativa de um átomo hipotético.

Atualmente existem dois modelos de pseudopotenciais que se destacam na literatura: o empírico, que faz uso de dados experimentais; o *ab initio*, que é construído a partir da equação de Schrödinger para o átomo, cujas soluções devem satisfazer a condição de ortogonalidade. O segundo modelo é o mais utilizado e, conseqüentemente, é este que utilizamos neste trabalho. Há vários tipos de pseudopotenciais *ab initio*; no entanto, na atual dissertação usaremos o pseudopotencial de norma conservada [44, 46].

Os pseudopotenciais de norma conservada fazem parte dos enfoques mais empregados nos cálculos que envolvem DFT. São construídos considerando-se um átomo esférica-

mente blindado e cálculos auto-consistentes. Para tanto faz-se uso da equação radial de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[\rho(r)] \right] rR_l(\vec{r}) = \varepsilon_l rR_l(\vec{r}). \quad (3.27)$$

onde R_l representa as pseudofunções radiais, ε_l é o autovalor de valência da energia com número quântico orbital l , $V[\rho(r)]$ é o potencial do sistema constituído pela soma entre o potencial iônico, potencial Hartree $V_H[\rho(\vec{r})]$ e o potencial de troca-correlação $\mu_{tc}[\rho(\vec{r})]$:

$$V[\rho(\vec{r})] = -\frac{Z}{r} + V_H[\rho(\vec{r})] + \mu_{tc}[\rho(\vec{r})]. \quad (3.28)$$

O pseudopotencial deve representar de forma satisfatória o comportamento dos elétrons fora da região do caroço. Para tanto, a equação (3.27) deve obedecer as seguintes condições:

- os autovalores reais ϵ da energia de valência devem ser iguais aos autovalores ε_l obtidos com o pseudopotencial;
- para $r > r_c$ as pseudofunções de onda e as funções de onda reais devem ser iguais;
- dentro da esfera de raio r_c as integrais da densidade de carga de todos os elétrons e a densidade da pseudodensidade, para cada estado de valência, devem ser iguais;

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PS}(\vec{r})|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l(\vec{r})|^2 r^2 dr. \quad (3.29)$$

- a derivada logarítmica e a primeira derivada em relação à energia da função de onda e da pseudofunção devem concordar para $r \geq r_c$.

Se o pseudopotencial obedece estas quatro condições, ele é denominado pseudopotencial de norma conservada. Obtendo-se uma pseudofunção, que satisfaça as condições acima, o pseudopotencial pode ser determinado invertendo a equação radial de Kohn-Sham (3.27),

$$V^{ps}(\vec{r}) = \varepsilon_l + \frac{1}{2rR_l^{ps}} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{ps}(\vec{r})] - \frac{l(l+1)}{2r^2}. \quad (3.30)$$

Para que o pseudopotencial seja contínuo a pseudofunção deve possuir derivadas contínuas.

3.4 Funções de Base Atômica

A resolução das equações de Kohn-Sham para átomos é uma tarefa não das mais difíceis, isso devido à simetria esférica dos átomos. A mesma facilidade não é observada quando tratamos de sistemas como cristais e moléculas. Para contornar essa dificuldade faremos uso das funções de base localizadas, sendo as funções de onda escritas como uma combinação linear dessa base.

Os orbitais atômicos numéricos (do inglês *Numerical Atomic Orbitals*-NAO) é o conjunto de base adotada pelo programa computacional SIESTA (do inglês *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [48], programa que usamos nesta dissertação. Tais orbitais atômicos são obtidos por meio da solução da equação de Schrödinger para os pseudoátomos isolados, com a mesma aproximação para sólidos e moléculas. As funções de base são determinadas pela aplicação das condições de contorno, adicionando ao pseudopotencial um potencial confinante divergente ou realizando um produto entre os orbitais do átomo livre com uma certa função de corte. Com isso, obtemos orbitais atômicos localizados que serão nulos numa região externa, a partir de um dado raio de corte. Os NAOs possuem três características importantes: número de orbitais por átomos, alcance dos orbitais e a forma de confinamento dos orbitais.

3.4.1 Número de orbitais por átomos

Com o objetivo de diminuir o custo computacional utiliza-se bases mais simples. Dentro das NAO's as mais usadas são: *single- ζ* (SZ), *double- ζ* (DZ) e as *multiple- ζ* (MZ).

A primeira base, conhecida como base mínima, possui uma função radial por momento angular na valência do átomo isolado. Para sistema de muitos corpos a base SZ agiliza os cálculos, no entanto, para cálculos que solicitam uma maior flexibilidade na parte angular e na parte radial ela é muito rígida [49]. A solução de tal problema está em adicionar na base *single- ζ* uma segunda função por momento angular. O conjunto base obtido adicionando esta segunda função é conhecido como *double- ζ* .

A idéia fundamental é adicionar um segundo orbital numérico que reproduza a função de onda original a partir de um determinado raio externo r_m e possua um comportamento suave na origem com $r^l (a - br^2)$, onde a e b são parâmetros que se ajustam de modo que esta função e sua derivada sejam contínuas em r_m . A vantagem desta segunda função fundamenta-se no fato dela está estritamente localizada em um raio r_m , menor que o raio de corte original r_c , o que reduz o custo computacional. Este esquema também é utilizado para gerar as *multiple- ζ* , no entanto, usa-se outros valores para r_m .

Pode-se acrescentar às funções de base as chamadas funções de polarização, que correspondem a um momento angular superior que garante flexibilidade aos orbitais dos elétrons de valência quando estes formam ligações químicas. A base que utilizamos nesta dissertação é uma *double- ζ* com uma função de polarização (DZP).

3.4.2 Alcance e forma dos orbitais atômicos numéricos

Os orbitais atômicos estritamente localizados são vantajosos por permitirem que as interações se estendam em um intervalo finito de camadas vizinhas.

O problema agora, para as bases estritamente localizadas, é encontrar uma forma sistemática para definir todos os raios de corte, pois tanto a exatidão como a eficiência computacional nos cálculos dependem deles. O método [50] utilizado propõe que todos os raios estejam definidos em função do mesmo parâmetro, a *energia de shift*, ou seja, o

incremento de energia que sofre um orbital quando está confinado.

Dentro da aproximação dos pseudopotenciais é fundamental que as bases se ajustem à forma do pseudopotencial na região do caroço. Isso é possível utilizando-se, como base, as soluções do Hamiltoniano de Khon-Sham para o pseudopotencial correspondente ao átomo livre. Para os raios maiores o formato dos orbitais depende do raio de corte e da maneira que é realizada o confinamento.

O potencial de confinamento mais usado possui uma forma na qual se evita os problemas de confinamentos abruptos e de descontinuidades. A forma desse pseudopotencial é dado por:

$$V(\vec{r}) = V_0 \frac{e^{-\frac{r_c - r_i}{r - r_i}}}{r_c - r}. \quad (3.31)$$

Esse potencial se anula na região próxima do caroço, é contínuo e todas as suas derivadas são contínuas a partir de um raio interno r_i e diverge em r_c assegurando, assim, a localização suave [48].

4 Resultados

Vários estudos foram e estão sendo realizados em nanoestruturas, com a finalidade de analisar suas propriedades físicas ao serem submetidas a pressão ou quando estão interagindo com moléculas. Entre as estruturas estudadas podemos citar os CNT's por apresentar extraordinárias propriedades mecânicas e eletrônicas, o que gerou enorme perspectiva para possíveis aplicações. Os CNT's possuem resistência altíssima na direção axial [51, 52], no entanto, podem ser facilmente deformados na direção radial quando submetidos a forças externas [53].

Pesquisas [54, 55] revelaram que os nanotubos de carbono, principalmente os *bundles*, têm suas propriedades estruturais e eletrônicas alteradas ao serem submetidos a determinados valores de pressão. Verificou-se que alguns nanotubos sob pressão tornaram-se instáveis em aproximadamente 2 GPa [56, 57], perderam o caráter de semicondutor e passaram a possuir um comportamento metálico [58].

No caso dos nanotubos de BN (BNNT's) existem poucos trabalhos que analisam os efeitos de pressão através da deformação radial. Entre eles podemos citar o estudo de Kim e colaboradores [59], onde eles observaram que os BNNTs sofrem redução no gap de energia com o aumento da compressão uniaxial em uma determinada região da parede do nanotubo, possibilitando o uso em aplicações óticas no intervalo do espectro de luz visível.

Cordeiro e colaboradores [60], analisaram a interação entre o nanotubo de carbono (5,5) e a molécula H_2SO_4 . Eles observaram que a característica metálica do tubo não é alterada com a presença da molécula [61]. Barros e colaboradores [63], realizaram um estudo através de espectroscopia Raman em nanotubos de carbono de dupla camada (DWCNT's) dopado com a molécula H_2SO_4 , onde verificaram o efeito da dopagem nas

propriedades vibracionais. Eles observaram que o efeito do dopante H_2SO_4 nas frequências da camada externa é mais forte para nanotubos com diâmetros grandes. No caso das camadas internas somente nanotubos metálicos são afetados pelo tratamento ácido.

A interação entre os BNNT's e a molécula H_2SO_4 é certamente uma questão em aberto, pois não há na literatura nenhum trabalho que trata dessa interação, e muito menos, da influência que a pressão exerce sobre as propriedades eletrônicas e estruturais. É fundamental obter informações sobre essa interação, pois este ácido é usado em um dos processos utilizados para dispersar CNT's, já que estes tubos são produzidos em *bundles*, e precisam ser separados por comprimento e quiralidade [61, 62]. Com o objetivo de preencher esta carência de informação, neste trabalho estudamos as propriedades eletrônicas e estruturais de *bundles* de BNNT's de dupla camada interagindo com a molécula H_2SO_4 (figura 4.1), submetidos à pressão hidrostática. Para efeito de comparação e alcançar um estudo mais detalhado, realizamos também cálculos com *bundles* de BNNT's de dupla camada sob pressão hidrostática sem a molécula.

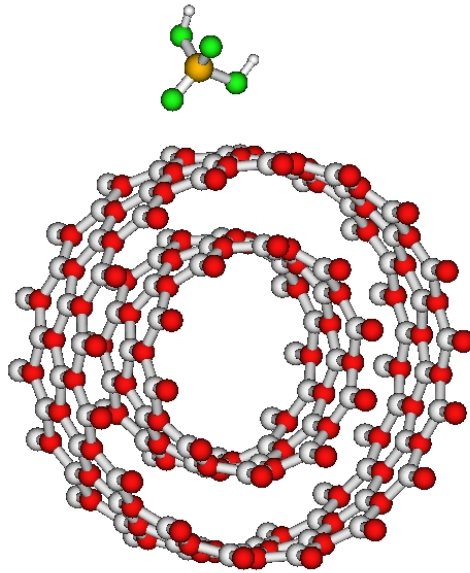


Figura 4.1: Estrutura cristalina do nanotubo de BN de dupla camada $(10,0)@(17,0)$ com a molécula H_2SO_4 . O átomo de N é representado pela cor vermelha, o átomo de B é representado pela cor cinza e os átomos de H, S e O da molécula são representados, respectivamente, pelas cores branca, amarela e verde.

Nosso estudo ficou restrito somente em *bundles* com quiralidade *zig – zag*, pois de acordo com dados experimentais a maior parte dos BNNT's produzidos (85%) são do tipo *zig – zag* [64, 65]. Os *bundles* considerados nesse trabalho são constituídos por nanotubos de BN de dupla camada (BNNT's) (10,0)@(17,0), esta notação significa que o nanotubo (10,0) está no interior do nanotubo (17,0). Os tubos (10,0) e (17,0) possuem, respectivamente, os diâmetros 7,83 Å e 13,31 Å. A célula unitária deste sistema possui 8,3 Å de comprimento, sendo composta de 216 átomos o *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) e 223 átomos o *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) mais a molécula H_2SO_4 . Através do método de supercélula replicamos a célula unitária inicial infinitos tubos nas direções x e y . Todos os tubos são considerados infinitos na direção z , para evitar efeitos de borda.

O composto H_2SO_4 é o ácido sulfúrico, uma substância bastante comum e produzida em grandes quantidades, na ordem de milhões de toneladas por ano, pois é um ácido muito importante para a indústria e para o laboratório. É usado por experimentais para dispersar SWNTs antes de colocá-los para interagirem com alguma molécula [66]. O maior consumo de ácido sulfúrico se dá na fabricação de fertilizantes, além de ser utilizado nas indústrias petroquímicas, de papel, de corantes, nas baterias de chumbo (baterias de automóveis) e no controle de aerossóis [67]. A figura 4.2 mostra a estrutura otimizada da molécula H_2SO_4 onde mostramos as distâncias de ligações de maior relevância.

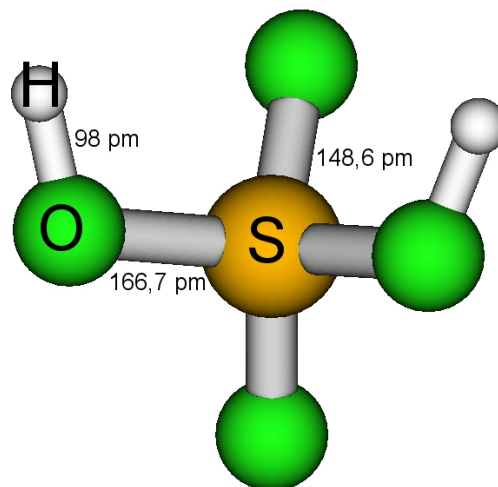


Figura 4.2: Estrutura cristalina da molécula H_2SO_4 .

Para realização deste estudo fizemos uso de simulações computacionais de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) [39] implementada no programa computacional SIESTA [48]. O potencial de troca-correlação foi tratado via aproximação do gradiente generalizado (GGA) e o pseudopotencial de Troullier-Martins é utilizado para descrever a interação entre os elétrons de valência e os elétrons de caroço [46]. As funções de onda de valência são representadas por uma combinação linear de orbitais pseudo-atômicos double-zeta mais polarização (DZP) e um raio de *cutoff* de 150 Ry é usado para representar a densidade de carga, com uma energia de *shift* de 0,05 eV. A supercélula utilizada é uma rede hexagonal cujas distâncias consideradas entre os tubos é o diâmetro do nanotubo mais 3,34 Å, que é a distância entre os planos do BN hexagonal. A zona de Brillouin é descrita por 8 pontos k considerados na direção de alta simetria Γ -M-A-L- Γ (ver figura 4.3) na forma proposta por Monkhorst e Pack [68].

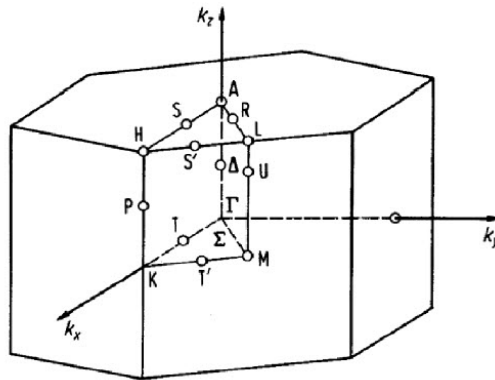


Figura 4.3: Zona de Brillouin de uma rede hexagonal, com pontos de alta simetria.

Em todas as configurações estudadas tanto a rede como os átomos envolvidos foram completamente relaxados até que as forças sobre cada coordenada atômica fossem menores que 0,08 eV/Å [69].

Nos cálculos realizados a energia coesiva (E_c) dos sistemas para cada valor de pressão aplicada, foi calculada usando a expressão:

$$E_c = E_0 - E_P \quad (4.1)$$

onde E_0 é a energia total do *bundle* sem pressão e E_P é a energia total dos *bundle* submetidos a diferentes valores de pressão. Neste capítulo descreveremos primeiramente os

bundle de BNNT's (10,0)@(17,0) sem dopagem e depois o *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) dopado com H_2SO_4 submetido à pressão hidrostática de 0,0, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 5,0, 7,0, 10,0, 15,0 e 20,0 GPa.

4.1 *Bundle* de BNNT's de dupla camada (10,0)@(17,0) sob pressão hidrostática

Através da metodologia descrita anteriormente, primeiramente vamos descrever o sistema formado pelo *bundle* de nanotubo de BN de dupla camada (BNNT's) (10,0)@(17,0) submetido a pressão hidrostática. Aqui não iremos apresentar todas as geometrias relaxadas para todos os valores de pressão considerados, apenas as geometrias que apresentam mudanças significativas nas estruturas em estudo.

Na Figura 4.4 temos as estruturas relaxadas do *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) submetidos a pressão de 0,0, 1,0, 3,0, 7,0, 15,0 e 20,0 GPa. Na Figura 4.4 com pressão de 0,0 GPa, mostramos os parâmetros **a** e **b**, definidos como sendo a distância entre os centros dos nanotubos. Iremos usar esta definição em todos os sistemas por nós estudados. Três diferentes comportamentos podem ser observados na Figura 4.4: circular, elíptico irregular e elíptico. Podemos ver que à pressão de 1,0 GPa os tubos já perdem sua forma circular, passando a apresentar uma forma elíptica irregular. Neste caso, podemos inferir que ocorre uma mudança estrutural em torno de 1,0 GPa e que gradualmente a forma geométrica dos nanotubos está sendo modificada. Em torno de 10,0 GPa os nanotubos perdem sua forma estrutural irregular e passam a apresentar a forma elíptica. Assim, podemos inferir dos nossos resultados estruturais que ocorrem duas mudanças estruturais bem definida quando aplicamos pressão em *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0), a primeira ocorre em torno de 1,0 GPa (considerada por nós como uma região de baixas pressões) e uma segunda em torno de 10,0 GPa (considerada por nós como uma região de altas pressões).

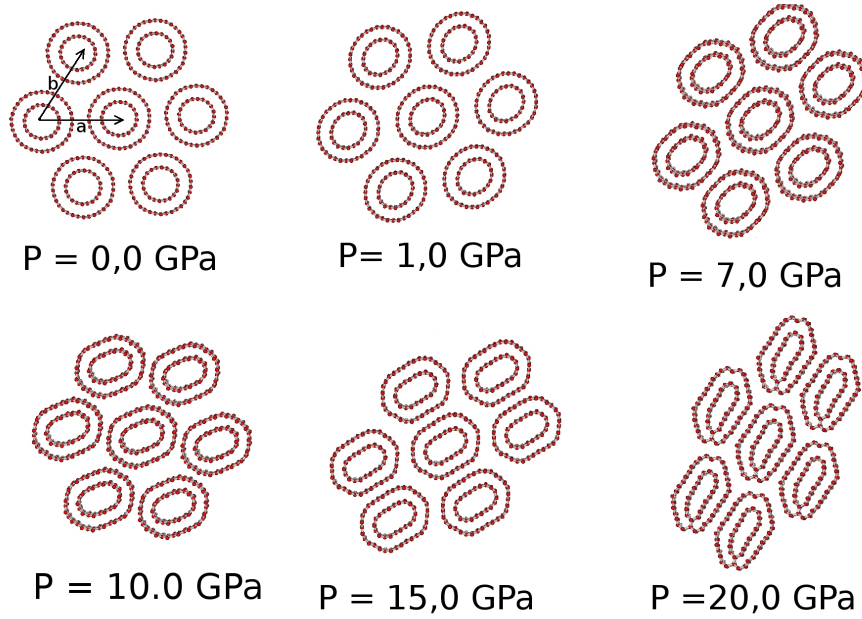


Figura 4.4: Estrutura relaxada do *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) submetidos a pressão de 0,0, 1,0, 7,0, 10,0, 15,0 e 20,0 GPa. O átomo de N é representado pela cor vermelha e o átomo de B é representado pela cor cinza.

Comparando a deformação sofrida pelos tubos internos com os tubos externos no *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) submetidos a pressão, podemos dizer que os tubos internos são afetados pela pressão transmitida através da parede do tubo externo. A partir de 20,0 GPa de pressão aplicada verificamos que os BNNT's (10,0)@(17,0) se quebram formando planos hexagonais de BN.

A Figura 4.5 (a) e (b) mostra o gráfico do comportamento dos parâmetros **a** e **b**, respectivamente. Analisando a figura observamos que os parâmetros **a** e **b** diminuem conforme aumentamos o valor da pressão aplicada. Podemos observar ainda que o parâmetro **a** diminui mais que o parâmetro **b**. Também observamos que próximo a 10,0 GPa ocorre uma alteração no comportamento da curva, o que nos faz sugerir que esta alteração está relacionada com uma transição estrutural do sistema, ou seja, está relacionada com a mudança da forma elíptica irregular para a forma elíptica que foi observada na Figura 4.4, ao redor de 10,0 GPa.

O gráfico da diferença percentual do volume relativo (o qual é calculado como o mó-

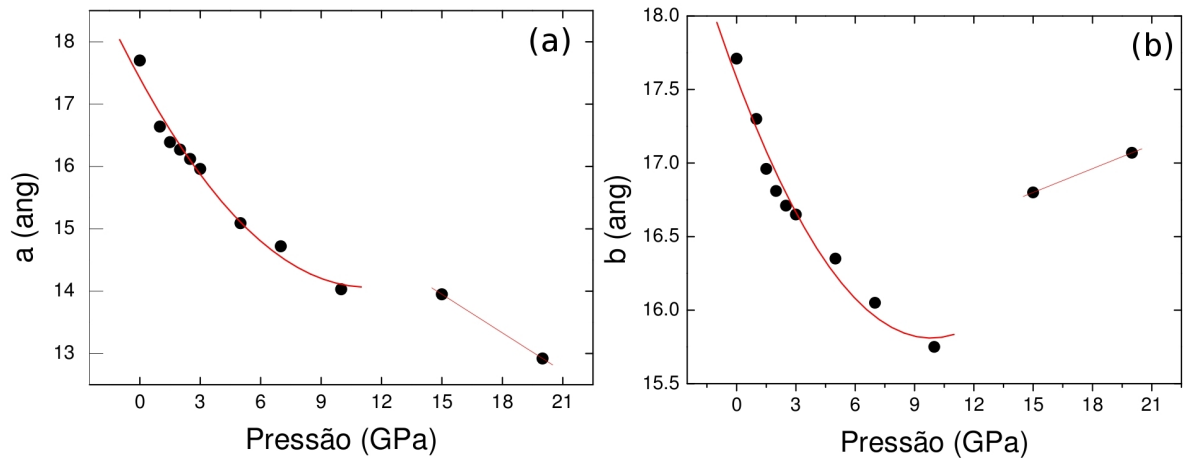


Figura 4.5: Gráfico da distância entre os centros do *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) submetidos a pressão, representada pelos parâmetros **a** e **b**.

dulo da diferença entre o volume das estruturas sem pressão e as estruturas com variação de pressão) em relação a pressão aplicada é mostrada na Figura 4.6. Novamente observamos que em torno da pressão de 10,0 GPa há uma descontinuidade na curva, a qual muda de comportamento, o que corrobora com nossa suposição anterior de que ocorre uma segunda mudança estrutural em torno de 10,0 GPa.

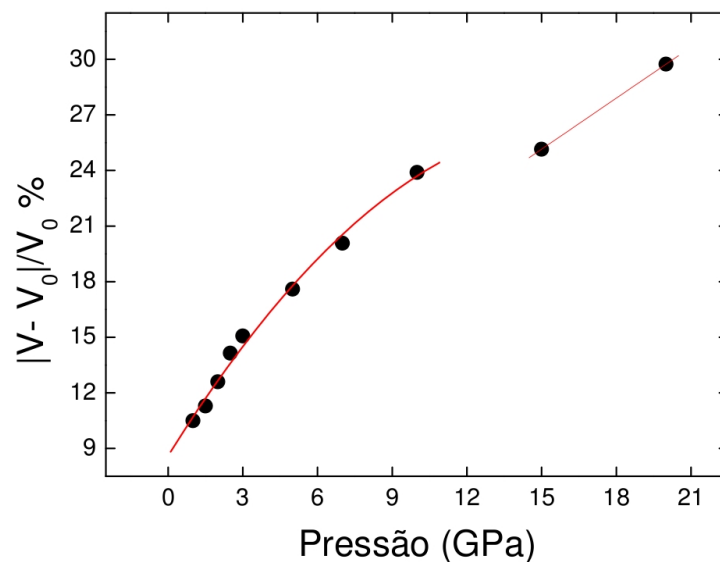


Figura 4.6: Diferença percentual no volume relativo em função da pressão do *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) submetidos a pressão.

Através da expressão (4.1), na Figura 4.7, apresentamos o gráfico da variação da pressão em função da energia coesiva para o *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) submetidos aos diferentes valores de pressão por nós considerados. É possível ver que a energia coesiva cresce com o aumento do valor da pressão aplicada, com uma descontinuidade separando os dois comportamentos (elíptico irregular e elíptico), ocorrendo em torno -8,5 eV.

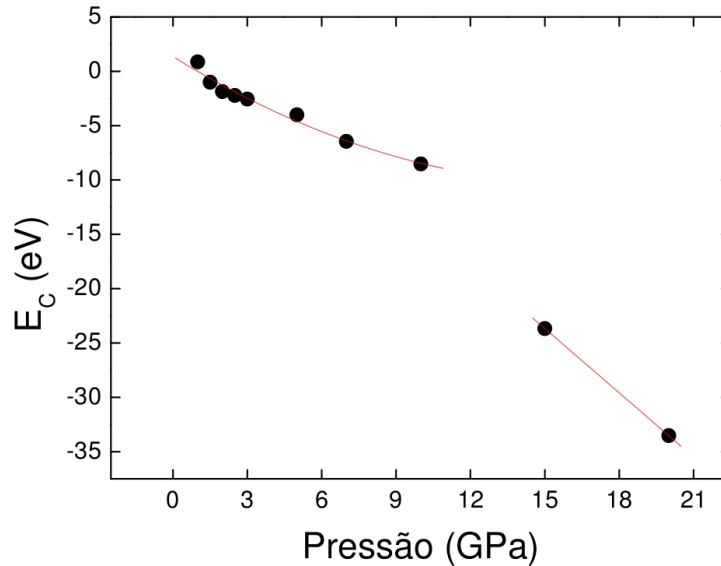


Figura 4.7: Diferença percentual no volume relativo em função da pressão do *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) submetidos a pressão.

Com o objetivo de explorar os possíveis efeitos da pressão aplicada nas propriedades eletrônicas do *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) analisamos a estrutura de bandas do sistema. Na Figura 4.8 temos as estruturas de bandas para o *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) submetido a pressão de 0,0, 1,0, 7,0, 10,0, 15,0 e 20,0 GPa. O sistema é semicondutor com um gap de energia de 3,10 eV quando a pressão no sistema é de 0,0 GPa, este gap de energia passa a ser de 2,25 eV quando a pressão aplicada é de 20,0 GPa. Os níveis de energia do sistema a uma pressão 0,0 GPa tanto na banda de valência quando na banda de condução, nas direções Γ -M e L-A, são localizados (não apresentam dispersão), enquanto nas direções M-L e A- Γ os níveis são deslocalizados. Os níveis localizados aparecem devido ao fato de que existe uma fraca interação entre os tubos nestas direções. Comparando diretamente a estrutura de bandas do sistema sem pressão com os

sistemas submetidos a diferentes valores de pressão, observamos que os níveis de energia localizados, de maneira mais significativa na banda de valência, gradualmente desaparecem significando que os nanotubos passam a interagir quando aplicamos pressão. Níveis de energia localizados, na direção L-A, tornam a aparecer quando a pressão aplicada é de 20,0 GPa, significando que na direção perpendicular ao eixo do tubo há fraca interação.

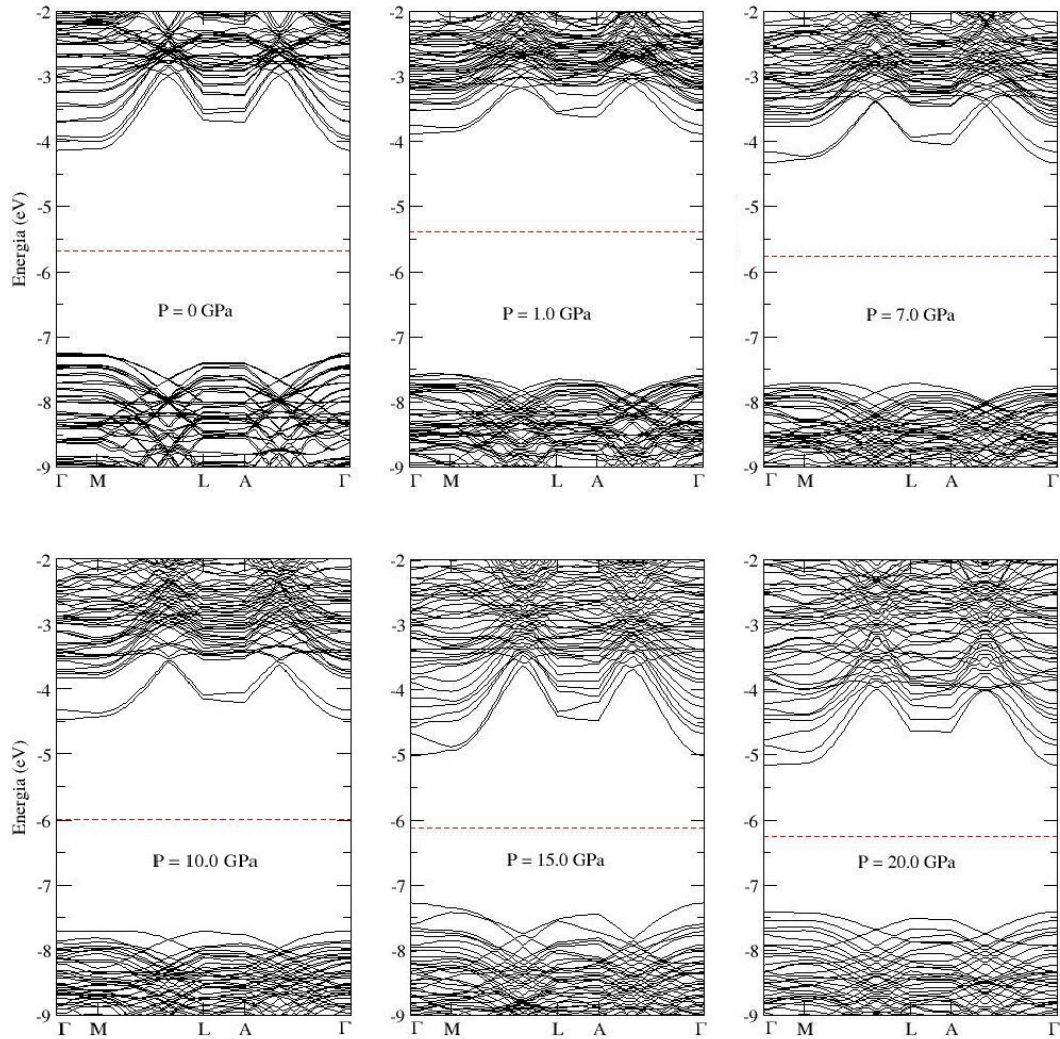


Figura 4.8: Estrutura de banda dos *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) submetidos a pressão de 0,0, 1,0, 7,0, 10,0, 15,0 e 20,0 GPa. A linha pontilhada representa o nível de Fermi.

Para fins de comparação pesquisamos na literatura estudos referentes à aplicação de pressão em *bundle* de BNNT's de dupla camada, mas encontramos somente estudos em *bundle* de BNNT's de única camada. Primeiramente consideramos o estudo via método

ab initio realizado em *bundles* de BNNT's (16,0). Este tubo tem um diâmetro próximo ao tubo externo por nós considerado neste trabalho. Os *bundles* de BNNT's (16,0) sob pressão apesar de apresentarem uma redução no gap de energia de 4,10 eV para 3,60 eV para as pressões de 0,0 GPa e 3,50 GPa, respectivamente, continuam mantendo características semicondutoras. Também foi observado que os tubos deixaram a forma circular e passaram a ter a forma oval em aproximadamente 1,0 GPa e as distâncias entre os centros também sofrem uma diminuição conforme a pressão aplicada aumenta. Neste mesmo trabalho, a transição estrutural observada foi da forma circular para a forma ovalada, e os *bundles* de BNNT's (16,0) suportam uma pressão de até 3,50 GPa, sendo que acima deste valor os nanotubos a apresentar dois planos hexagonais de BN separados por uma distância entre eles de 3,31 Å [70].

Outro estudo encontrado foi em *bundle* de BNNT's (6,0) via cálculo *ab initio* o qual mostra que para valores de pressão menor que 22,0 GPa, os nanotubos preservam sua forma circular e a acima de 22,0 GPa gradualmente os nanotubos perdem sua forma circular, passando para uma forma elíptica. O *bundle* de BNNT's (6,0) suportam uma pressão de até 25,0 GPa sendo que acima deste valor os tubos se rompem e passam a apresentar dois planos hexagonais. As propriedades eletrônicas *bundles* de BNNT's (6,0) mostram que o gap de energia a pressão de 0,0 GPa é de 4,1 eV e passa a ser 0,5 eV quando a pressão aplicada é de 25,0 GPa [71].

Comparando estes dois estudos em *bundles* de BNNT's de camada única, podemos inferir que o *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) submetidos a pressão encontra-se em uma situação intermediária entre os nanotubos de grande diâmetro e pequeno diâmetro, pois os *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) suportam uma pressão de 20,0 GPa a qual está próxima da pressão suportada pelo *bundles* de BNNT's (6,0). Por outro lado, apesar da redução no gap de energia dos *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) esta redução está muito próxima da observada no *bundles* de BNNT's (16,0).

4.2 Bundle BNNT's (10,0)@(17,0) dopado com H_2SO_4 sob pressão hidrostática

Nesta seção apresentamos os resultados estruturais e eletrônicos do *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) dopado com H_2SO_4 submetido à pressão de 0,0, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 5,0, 7,0, 10,0, 15,0 e 20,0 GPa. A Figura 4.9 mostra as estruturas relaxadas mais relevantes para a nossa análise do *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) dopado com H_2SO_4 submetido a pressão de 0,0, 1,0, 3,0, 7,0, 15,0 e 20,0 GPa. Na Figura 4.9 podemos observar que os BNNT's (10,0)@(17,0) dopados internos e externos já não apresentam a forma circular a 1,0 GPa. Isto nos faz sugerir, como no caso do *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0), que ocorre a primeira mudança estrutural em aproximadamente 1,0 GPa. A uma pressão de 3,0 GPa e 7,0 GPa, ainda prevalece a forma oval dos BNNT's (10,0)@(17,0) dopado. Podemos observar também que a princípio a molécula H_2SO_4 intercalada no *bundle* não interfere na deformação dos BNNT's, mas em torno de 7,0 GPa a deformação não é uniforme, é como se a molécula protegesse a deformação dos tubos, pois como podemos ver na Figura 4.9, a pressão de 7,0 GPa, uma das paredes do tubo está mais deformada que a outra. Outra observação que fazemos aqui é que em torno de 10,0 GPa os BNNT's (10,0)@(17,0) dopados deixam de apresentar a forma oval e passam a apresentar uma forma elíptica. Como no caso do BNNT's (10,0)@(17,0) acima de 20,0 GPa os BNNT's (10,0)@(17,0) se rompem formando planos hexagonais de BN.

Pela análise das geometrias mostradas na Figura 4.9, podemos inferir que ocorrem duas mudanças estruturais bem definidas quando os *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) intercalados com H_2SO_4 são submetidos a pressão. Podemos sugerir que a primeira mudança ocorre quando a pressão aplicada é menor que 1,0 GPa (região de baixa pressão). Esta primeira mudança está relacionada com a perda da forma circular para a forma ovalada. A segunda mudança está relacionada com a perda da forma ovalada para a forma elíptica, que ocorre quando a pressão aplicada é em torno de 10,0 GPa.

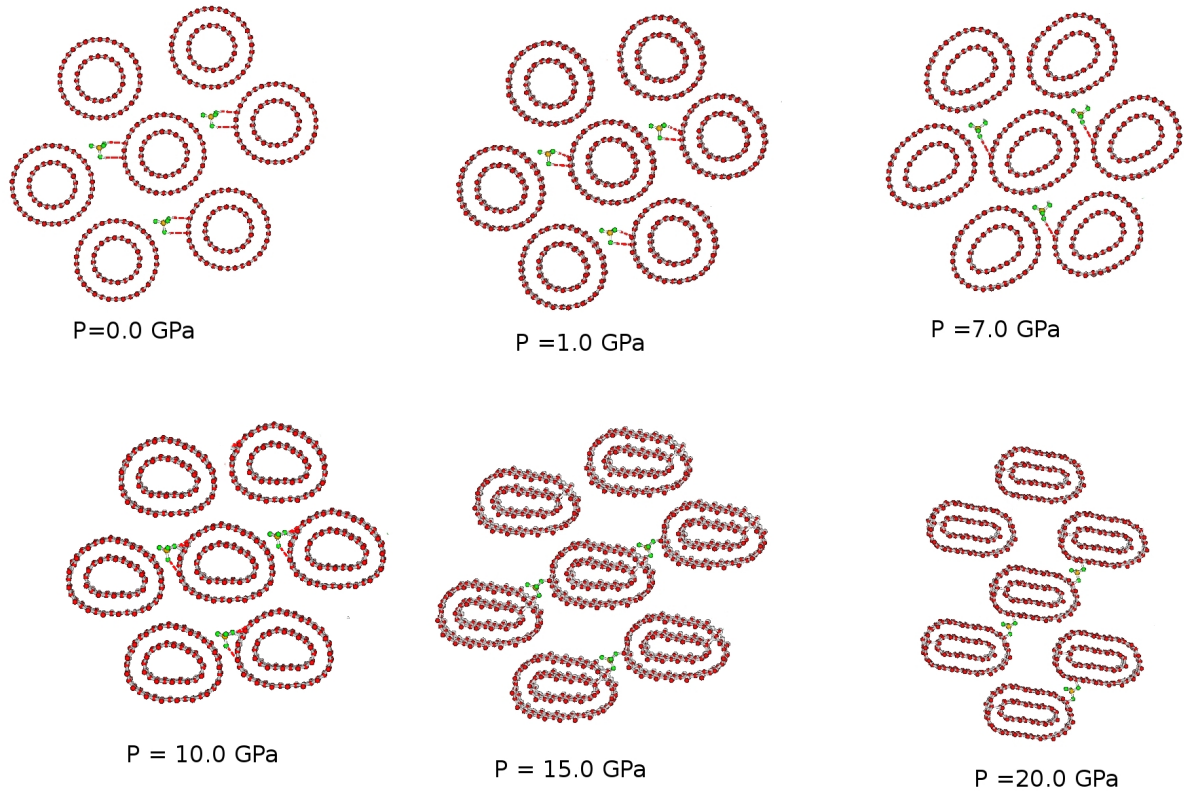


Figura 4.9: Estrutura relaxada do *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) dopados com H_2SO_4 sob pressão de 0,0, 1,0, 7,0, 10,0, 15,0 e 20,0 GPa. O átomo de N é representado pela cor vermelha, o átomo de B é representado pela cor cinza e os átomos da molécula H, S e O são representados, respectivamente, pelas cores branca, amarela e verde.

A Figura 4.10 mostra os gráficos da variação dos parâmetros **a** (Figura 4.10 (a)) e **b** (Figura 4.10 (b)) devido à variação de pressão. Podemos observar que os parâmetros **a** e **b** diminuem conforme aumentamos os valores de pressão aplicada, mas esta diminuição não é monótona. Observando o gráfico da Figura 4.10 podemos ver que em torno de 10,0 GPa a curva muda seu comportamento o que corrobora com nossa suposição de que ocorre uma mudança estrutural em torno deste valor de pressão.

Através do gráfico da diferença percentual do volume relativo em relação a pressão, o qual é mostrado na Figura 4.11, podemos observar que a curva muda seu comportamento nas proximidades de 10,0 GPa, o que está em concordância com nossa sugestão de que ocorre a transição estrutural da forma ovalada para a forma elíptica dos nanotubos que formam o bundle (10,0)@(17,0) dopado, que foi observada na Figura 4.10.

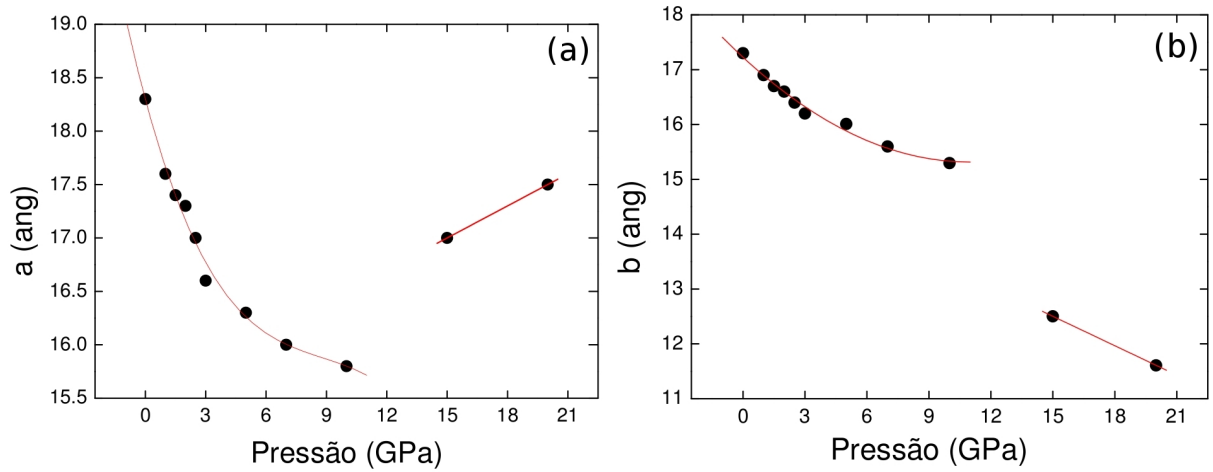


Figura 4.10: Gráfico da distância entre o centros do *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) dopados com H_2SO_4 , representada pelos parâmetros **a** e **b**, em função da variação da pressão hidrostática.

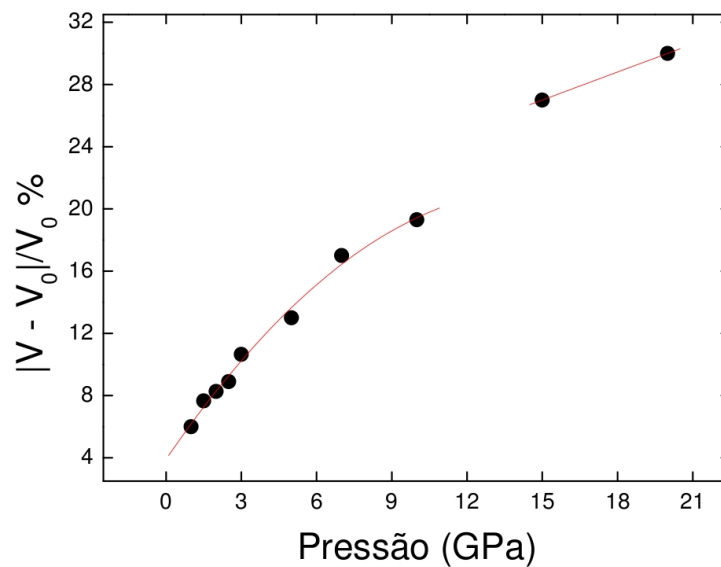


Figura 4.11: Diferença percentual no volume relativo como função da pressão, para o *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) dopados com H_2SO_4 .

O gráfico da pressão em função da energia coesiva, obtida através da expressão (4.1), é mostrado na Figura 4.12. Esta energia aumenta conforme a pressão aplicada aumenta, sendo que a energia coesiva próxima à transição estrutural da forma ovalada para a forma elíptica é de aproximadamente -10,25 eV.

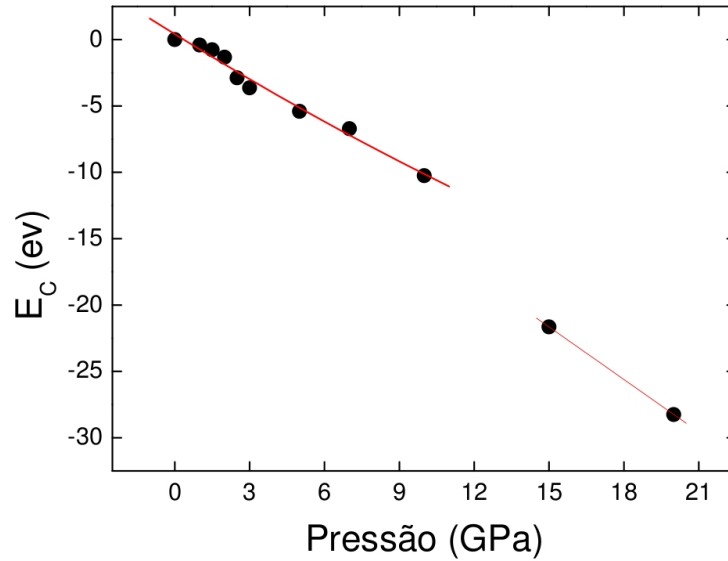


Figura 4.12: Comportamento da energia coesiva devido à variação de pressão, para o *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) dopados com H_2SO_4 .

A Figura 4.13 mostra a estrutura de bandas para o *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) dopados com H_2SO_4 para a pressão aplicada de 0,0, 1,0, 7,0, 10,0, 15,0 e 20,0 GPa. Vamos comparar diretamente a estrutura de bandas dos BNNT's (10,0)@(17,0) dopados com H_2SO_4 (Figura 4.13) com a estrutura de banda dos *bundle* BNNT's (10,0)@(17,0) (Figura 4.8). Podemos observar que nas direções Γ -M e L-A apresentam níveis de energia com baixa dispersão, embora os níveis de energia da banda de condução e banda de valência sejam deslocados significando que a molécula afeta a estrutura eletrônica do sistema quando a pressão aplicada é nula. Conforme aumentamos a pressão aplicada, os níveis de energia da banda de condução são deslocados para baixo e os níveis de energia dos tubos misturam-se com os da molécula. O *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) dopado com H_2SO_4 é semicondutor e assim permanece, mas o gap de energia é de 3,65 eV quando a pressão é de 0,0 GPa e o gap de energia diminui para 1,95 eV quando aplicamos uma pressão de 15,0 eV, embora o gap de energia à pressão de 20,0 GPa seja 2,60 eV. Quando a pressão aplicada é de 15,0 GPa, podemos observar que uma mudança significativa na estrutura de bandas primeiro um nível localizado aparece no topo da banda de valência, nível este que provavelmente pertença a molécula, enquanto os níveis da banda de condução são

deslocados para baixo.

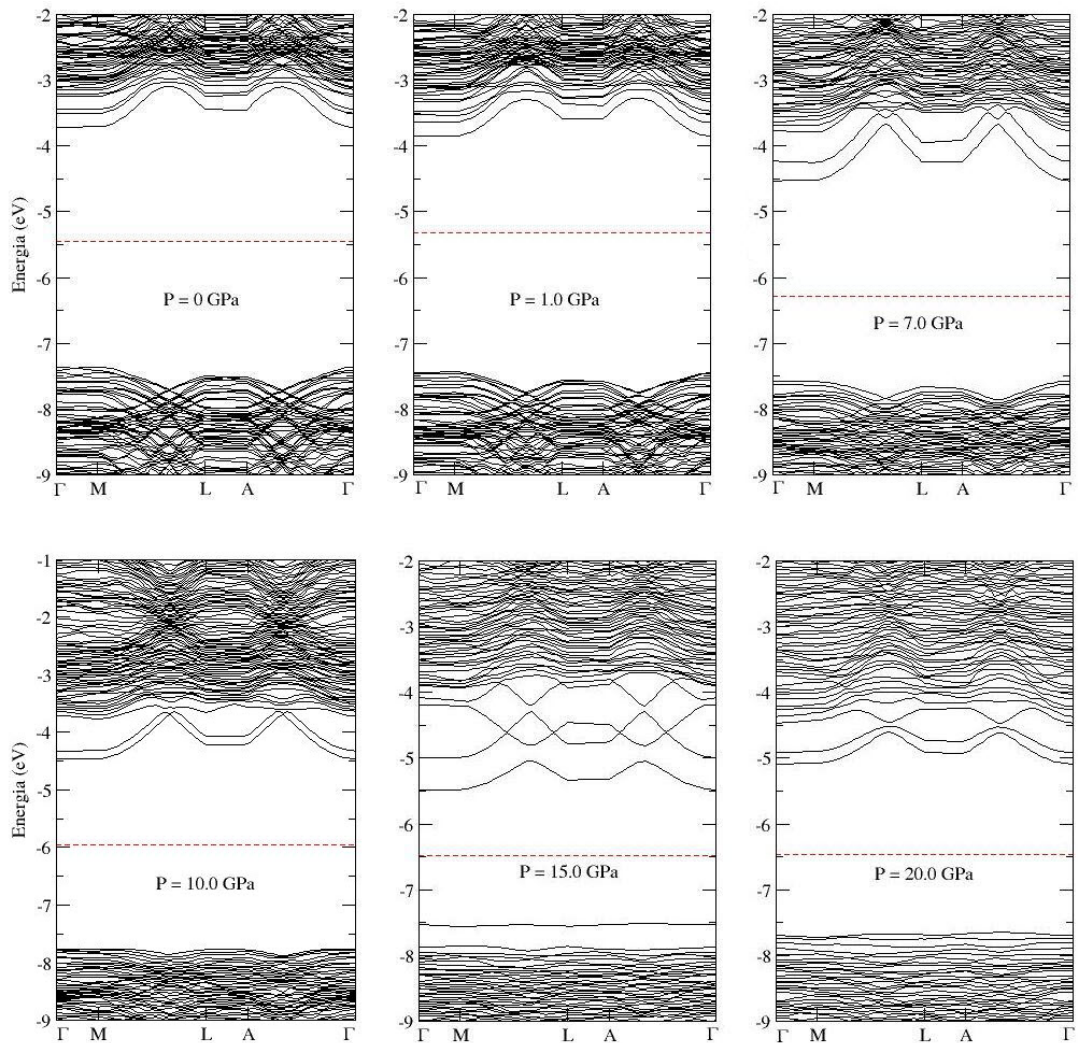


Figura 4.13: Estrutura de banda do *bundle* de BNNTs (10,0)@(17,0) dopados com H_2SO_4 sob pressão de (a) 0,0, (b) 1,0, (c) 7,0, (d) 10,0, (e) 15,0 e (f) 20,0 GPa. O nível de Fermi é representado pela linha pontilhada.

Para melhor entendimento do que ocorre com a estrutura eletrônica do *bundle* de BNNT's (10,0)@(17,0) dopados com H_2SO_4 , na figura 4.14 mostramos a densidade de estados projetada (PDOS) deste sistema submetido às pressões de 10,0, 15,0 e 20,0 GPa. Observa-se que os níveis que aparecem deslocados para baixo na banda de condução pertencem ao tubo (figura 4.14 (a),(b),(c)), com maior contribuição do átomo de boro. O nível localizado que aparece no topo da banda de valência à pressão de 15,0 GPa (figura

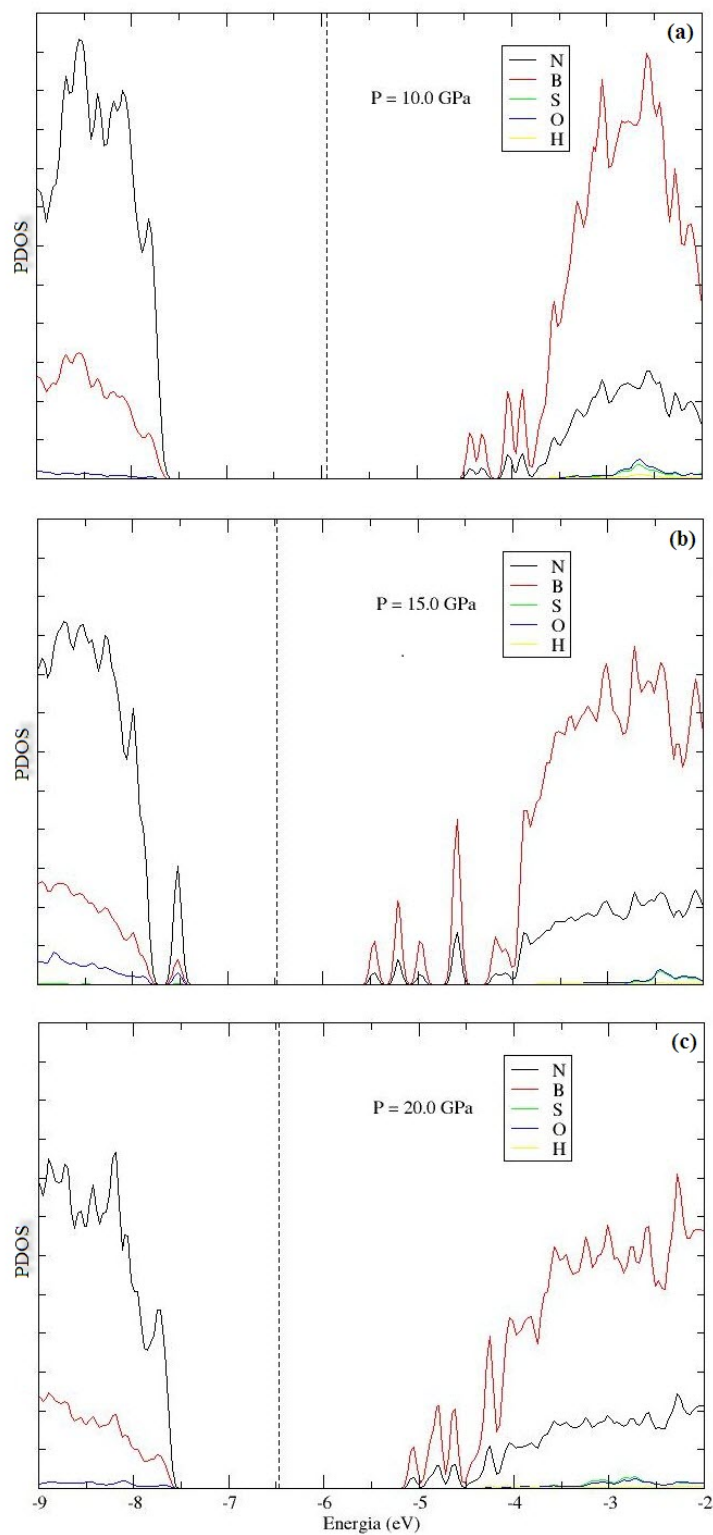


Figura 4.14: Densidade de estados projetada (PDOS) do bundles de BNNT's dopados com H_2SO_4 sob pressão de (a) 10,0 GPa, (b) 15,0 GPa, (c) 20,0 GPa. O nível de Fermi é representado pela linha pontilhada.

4.14 (b)), surge principalmente devido à contribuição do tubo. À pressão de 20,0 GPa os níveis que aparecem localizados na banda de valência (figura 4.13), analisando a PDOS (figura 4.14 (c)) podemos verificar que esses níveis localizados pertencem ao tubo de BN e à molécula, onde podemos concluir que os níveis do tubo e da molécula se misturam.

Outra análise por nós realizada no BNNTs (10,0)@(17,0) dopados com H_2SO_4 sob pressão foi a análise da população de Mülliken onde verificamos que à pressão de 0,0 GPa a molécula recebe do nanotubo $0,084 e^-$ e conforme aumentamos os valores de pressão aplicada a transferência de carga do tubo para a molécula aumenta. Observamos que quando a pressão aplicada é de 15,0 GPa e 20,0 GPa a molécula recebe $0,71 e^-$ e $0,55 e^-$ do tubo. Essa transferência de carga do tubo para a molécula explica porque o gap de energia é menor quando a pressão aplicada é de 15,0 GPa.

Comparando os dois sistemas sob pressão aqui considerados podemos sugerir que a introdução da molécula H_2SO_4 no sistema é uma maneira eficaz de se alterar as propriedades eletrônicas do sistema.

5 Conclusão

Fazendo uso de cálculos de primeiros princípios, analisamos neste trabalho as propriedades estruturais e eletrônicas de *bundles* de BNNT's de dupla camada do tipo (10,0)@(17,0) intercalados com a molécula H_2SO_4 , submetidos a diferentes valores de pressão. Também realizamos cálculos destes *bundles* sem a molécula, também submetidos a diferentes valores de pressão. Os *bundles* formados pelos BNNT's de dupla camada com e sem a molécula foram estudados no intervalo de pressão de 0,0 GPa a 20,0 GPa. Os resultados obtidos revelam que as propriedades estruturais sofrem mudanças com o aumento da pressão aplicada. Observamos que em torno de 1 GPa os nanotubos do sistema sem a molécula deixam de ter a forma circular passando para a forma elíptica irregular, enquanto os tubos do sistema com a molécula intercalada deixam de ter a forma circular passando para a forma ovalada. Também observamos que em torno de 10 GPa os nanotubos do sistema sem a molécula deixam de ter a forma elíptica irregular passando para a forma elíptica, enquanto os tubos do sistema com a molécula intercalada deixam de ter a forma ovalada passando para a forma elíptica. Os tubos internos são afetados pela pressão transmitida através da parede do tubo externo, e para um valor de pressão acima de 20 GPa os BNNT's (10,0)@(17,0), para ambos os sistemas, se rompem formando planos hexagonais de BN. A presença da molécula H_2SO_4 não provoca grandes mudanças na parte estrutural dos nanotubos de BN.

Ao analisarmos a estrutura eletrônica dos sistemas estudados concluímos que, apesar da redução do gap de energia, tanto o *bundle* formado por BNNT's de dupla camada intercalado com H_2SO_4 como o *bundle* formado por BNNT's de dupla camada sem a molécula continuam possuindo suas características semicondutoras. No caso do sistema formado sem a molécula o gap de energia varia de 3,10 eV para 2,25 eV, quando a pressão aplicada é de 0,0 GPa e 20,0 GPa, respectivamente, enquanto o gap de energia do sistema

dopado o gap de energia é de 3,65 eV a uma pressão de 0,0 GPa e diminui para 1,95 eV a uma pressão de 15,0 GPa. A falta de resultados experimentais para os *bundles* de BNNT's de dupla camada interagindo com o ácido sulfúrico submetidos a pressão hidrostática, nos torna incapazes de afirmar que os resultados obtidos estão de acordo com dados experimentais.

Nossos resultados mostram que a aplicação de pressão associada à dopagem com H_2SO_4 em BNNT's (10,0)@(17,0) pode ser uma maneira eficiente de alterar as propriedades eletrônica deste sistema. Esperamos que as nossas previsões teóricas sobre as propriedades estruturais e eletrônicas possam futuramente ser verificadas, e tenham contribuição para o desenvolvimento de dispositivos nanoeletrônicos que operam em condições semelhantes às estudadas neste trabalho.

Referências Bibliográficas

- [1] J. Kotz, et. al. *Chemistry e Chemical Reactivity*, 3 ed. Orlando: Saunders College Publishing, (1998).
- [2] Lima, W. J. M., Estudo de Primeiros Princípios de Nanotubos de Carbono de Camada Dupla. 80 f. Dissertação (Mestrado em Física)-Universidade Federal do Maranhão, (2008).
- [3] H.W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E, Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [4] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [5] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **68** 1579 (1992).
- [6] H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie e M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2917 (2000).
- [7] M. V. Veloso, A. G. Souza, J. Mendes, S. B. Fagan e R. Mota, *Chem. Phys. Lett.* **430**, 71 (2006).
- [8] P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty, D. L. Medlin. *Mat. Sci. and Eng.* **R21**, 47 (1997).
- [9] Quan Li, L. D. Marks, Y. Lifshitz, S. T. Lee, I. Bello, *Phys. Rev. B* **65**, 045415 (2002).
- [10] A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **49**, 5081 (1994).
- [11] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Europhys. Lett.* **28**, 335 (1994).
- [12] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl. *Science* **269**, 966 (1995).
- [13] S. S. Coutinho, V. Lemos, S. Guerini, *Phys. Rev. B* **80**, 193408 (2009).

- [14] R. Saito, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. Imperial College Press, London, 2005.
- [15] S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch. **Carbon Nanotubes: basic concepts and physical properties**. WILEY-VGH, Weinheim, 2004.
- [16] A. Zunger, A. Katzir, A. Halperin, *Phys. Rev. B* **13**, 5560 (1974).
- [17] R. Czerw, S. Webster, D. L. Carroll, S. M. C. Vieira, P. R. Birkett, C. A. Rego, S. Roth, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1617 (2003).
- [18] G. G. Fuentes, T. Pichler, X. Liu, A. Graff, G. Behr, R. J. Kalenczuk, M. Knupfer, J. Fink, *Phys. Rev. B* **67**, 035429 (2003).
- [19] Gerd Binnig and Heinrich Rohrer, *Rev. Mod. Phys.* **59**, 615 (1987).
- [20] N. G. Chopra, A. Zettl, *Solid State Communications*, **105**, 297 (1998).
- [21] T. Dumitrica, H. F. Bettinger, G. E. Scuseria, B. I. Yakobson, *Phys. Rev. B* **68**, 085412 (2003).
- [22] L. Duclaux, B. Nysten, J. P. Issi, A. W. Moore, *Phys. Rev. B* **46**, 3362 (2000).
- [23] W. Q. Han, W. Mickelson, J. Zettl, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1110 (2002).
- [24] A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncy, G. Hug, H. Pascard, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4737 (1996).
- [25] D. Goldberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurashima, H. Yusa, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2045 (1996).
- [26] O. R. Lourie, C. R. Jones, B. M. Bartlett, P. C. Gibbons, R. S. Ruoff, W. E. Buhro, *Chem. Mater.* **12**, 1808 (2000).
- [27] C. Tang, Y. Bando, T. Sato, K. Kurashima, *Chem. Commun.* **12**, 5081 (2002).
- [28] F. Zheng, G. Zhou, S. Hao, W. Duan, *J. Chem. Phys.* **123**, 124716 (2005).
- [29] C. Tang, Y. Bando, D. Golberg, X. Ding, S. Qi, *J. Chem. Phys. B* **107**, 6539 (2003).

- [30] M. Terrones, J. M. Romo-Herrera, E. Cruz-Silva, F. López-Urís, E. Muñoz-Sandoval, J. J. Velázquez-Salazar, H. Terrones, Y. Bando, D. Golberg, *Materials Today* **10**, 30 (2007).
- [31] R. Arenal, O. Stéphan, M. Kociak, D. Taverna, A. Loiseau, C. Colliex, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 127601 (2005).
- [32] J. H. Lee, *Journal of the Korean Physical Society* **49**, 172 (2006).
- [33] W. Han, P. Redlich, E. Ernst, and M. Rühle, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1875 (1999)
- [34] J. Cumings and A. Zettl, *Chem. Phys. Lett.* **316**, 211 (2000).
- [35] D. Golberg, F. F. Xu, and Y. Bando, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **76**, 479 (2003).
- [36] M. Bechelany, A. Brioude, P. Stadelmann, S. Bernard, D. Cornu, P. Miele, *J. Phys. Chem. C* **112**, 18325 (2008).
- [37] Leonard I, Schiff. **Quantum Mechanics**. 3^a ed., McGraw-Hill, Singapore, 1968.
- [38] M. Born, J.R. Oppenheimer, Leonard, *Ann. Phys. Leipzig* **84**, 457 (1927).
- [39] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, A1133 (1964).
- [40] Nelson H. Morgon e Rogério Custodio, *Química Nova*. **18**(1), 1995.
- [41] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [42] N. H. Morgon, K. COUTINHO, **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. Livraria da Física, São Paulo, 2007
- [43] J.D. M. Vianna, A. Fazzio, S. Canuto, **Teoria Quântica de moléculas e Sólidos: simulação computacional**. Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [44] G. P. Kerker, *J. Phys. C* **13**, L189 (1980).
- [45] G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).

- [46] N. Troullier e J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [47] L. Kleinman, D.M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982)
- [48] P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, A. Garcia, J. Junquera, R. M. Martin, J. D. Gale. *User' s Guide SIESTA 2.0.1*, Madri, Espanha.
- [49] M. V. Fernandes-Serra, J. Junquera, C.Jelsch, C.Lecomte, E. Artacho. *Solid State Communications* **116**, 395 (2000).
- [50] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. Garcia. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **215**, 809 (1999).
- [51] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, *Nature* **381**, 678 (1996).
- [52] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, M. M. J. Treacy, *Phys. Rev. B* **58**, 14013 (1998).
- [53] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc, *J. Chem. Phys.* **104**, 2089 (1996).
- [54] P. Tangney, R. B. Capaz, C. D Spateru, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Nano Lett.* **5**, 2268 (2005).
- [55] D. Y. Sun, D. J. Shu, M. Ji, F. Liu, M. Wang, X. G. Gong, *Phys. Rev. B* **70**, 165471 (1995).
- [56] M. J. Peters, L. E. McNeil, J. P. Lu, D. Kahn, *Phys. Rev. B* **61**, 5939 (1995).
- [57] P. V. Teredesai, A. K. Sood, S. M. Sharma, S. Karmakar, C. N. R. Rao, *Phys. Stat. Sol. (b)* **223**, 479 (2001).
- [58] O. Gülseren, T. Yildirim, S. Ciraci, Ç. Kiliç, *Phys. Rev. B* **65**, 155410 (2002).
- [59] Y. Kim, K. J. Chang, S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **63**, 205408 (2001).
- [60] N. A. Cordeiro, J. A. Alonso, *J. Phys. Chem. C* **114**, 17249 (2010).
- [61] N. A. Cordeiro, J. A. Alonso, *Nanotechnology.* **18**, 485705 (2007).

- [62] S. Ramesh, Ericson, L. M. Ericson, V. A. Davis, R. K. Saini, C. Kittrell, M. Pasquali, W. E. Billups, W. W. Adams, R. H. Hauge, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem. B* **108**, 8794-8798 (2004).
- [63] E. B. Barros, H. Son, Ge. G. Samsonidze, A. G. Souza Filho, R. Saito, Y. A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, J. Kong, M. S. Dresselhaus *Phys. Rev. B* **76**, 045424 (2007).
- [64] D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, *Solid State Communications* **116**, 1 (2000).
- [65] R. S. Lee, J. Gavillet, M. L. de la Chapelle, A. Loiseau, J. L. Cochon, D. Pigache, J. Thibault, F. Willaime, *Phys. Rev. B* **64**, 121405 (2001).
- [66] J. J. Stephenson, H. J. Hudson, S. Azad, T. J. Tour, *Chem. Mater.* **18**, 374 (2006).
- [67] A. Al Natsheh, A. B. Nadykto, K. V. Mikkelsen, F. Yu, J. Ruuskanen, *Phys. Chem. A* **108**, 8914 (2004).
- [68] H. Monkhorst, J. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [69] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal, *J. Phys. Condens. Matter.*, **14**, 2745 (2002).
- [70] S. Guerini, V. Lemos, P. Piquini, S. S. Coutinho, *Phys. Stat. Sol. (b)* **244**, 110 (2007).
- [71] S. Coutinho, V. Lemos, S. Guerini, *Phys. Rev. B* **80**, 193408(2009).