Universidade de São Paulo
Programa de Pós-Graduação em Física
Instituto de Física

Estudo teórico de sensores baseados em nanotubos CN_x , utilizando cálculos *ab initio*

Mariana Rossi Carvalho

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Antônio José Roque da Silva.

Banca Examinadora: Prof. Dr. Alex Antonelli (IF/UNICAMP)

Prof. Dr. Antônio Domingues dos Santos (IF/USP)

Prof. Dr. Antônio José Roque da Silva (IF/USP)

Financiado pela FAPESP

São Paulo - 2007

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Carvalho, Mariana Rossi

Estudo teórico de sensores baseados em nanotubos CN_x utilizando cálculos *ab initio*. São Paulo, 2007.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física. Depto. de Física dos Materiais e
Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Antônio José Roque da Silva

Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Nanotubos de Carbono;
2. Física Computacional;
3. Física da Matéria Condensada;

USP/IF/SBI-014/2007

*If you cannot - in the long run - tell everyone what
you have been doing, your doing has been worth-
less. - Erwin Schrödinger*

Agradecimentos

Agradeço às minhas mãe, avó e irmã, que estiveram ao meu lado nesses dois anos e ao meu pai, que me incentivou no passado. Aos grandes amigos, de longe e de perto, mas principalmente àqueles que me apoiaram, que estiveram ao meu lado e que me acompanharam na universidade.

Agradeço à FAPESP, pelo necessário financiamento e ao CENAPAD pelo tempo computacional.

Ao professor Adalberto Fazzio e aos alunos do grupo SAMPA.

Finalmente e acima de tudo, agradeço ao professor Zé Roque, por me orientar por mais de seis anos, desde a minha iniciação científica, e por ter me ajudado a pensar física.

Sumário

Resumo	iii
Abstract	v
1 Nanociência e Nanotubos de Carbono	1
1.1 Carbono e suas formas alotrópicas	2
1.1.1 Diamante	2
1.1.2 Grafite	3
1.1.3 Fullerenos	4
1.1.4 Nanotubos	6
2 Motivação do trabalho	9
2.1 Amônia	9
2.2 Sensores de amônia e suas aplicações	10
2.3 Proposta	12
3 Modelos teóricos	15
3.1 Teoria do Funcional da Densidade	15
3.1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	15
3.1.2 Equações de Kohn-Sham	19
3.2 Formalismo de Funções de Green fora do equilíbrio	24
4 Programas usados no trabalho	35

4.1	SIESTA	35
4.2	TRANSAMPA	37
5	Resultados	39
5.1	Estudo do defeito de três nitrogênios	39
5.2	Novas possibilidades de defeitos	50
5.2.1	Dissociação da molécula de amônia	50
5.2.2	Nanotubos dopados com nitrogênio	55
5.3	Estudo dos defeitos mais estáveis	61
6	Conclusões	71
7	Trabalhos ligados à tese	73
A	Sub-bandas - Grafeno e Nanotubos de Carbono	75
	Referências Bibliográficas	82

Resumo

O presente trabalho teve como motivação a medida experimental feita em 2004, reportada na Referência [1], de que nanotubos de carbono dopados com nitrogênio eram sensíveis a gases como a amônia. Essa sensibilidade resulta num aumento da resistência dos tubos quando expostos à amônia, o que os faz bons candidatos para a construção de sensores.

Cálculos *ab initio* foram feitos no programa SIESTA [2] usando DFT [3, 4] na aproximação GGA [5] para estudar a estrutura eletrônica do defeito de nitrogênios proposto pelos experimentais, o qual consiste de uma vacância rodeada por três anéis do tipo piridina. As simulações foram feitas para um nanotubo (5,5) com aproximadamente 140 átomos. Foi considerada a aproximação de supercélula com condições periódicas de contorno e pseudo-potenciais.

A amônia se liga ao defeito mencionado com uma energia de ligação de -0.26 eV e nesse processo ela se dissocia espontaneamente em um grupo amina (NH_2) ligado a um nitrogênio do defeito e um hidrogênio ligado a outro.

A transmitância desse sistema foi calculada com o programa TRANSAMPA [6], o qual utiliza o formalismo de funções de Green fora do equilíbrio (NEGF) [6–8] para o cálculo de transporte de cargas. O resultado obtido é que a transmitância do sistema com a amônia ligada é maior do que a referente ao sistema somente com o defeito, o que é contrário à observação experimental.

Deu-se início a um estudo sistemático de possíveis defeitos de nitrogênios substitucionais em nanotubos para que fosse possível determinar aquele com a menor energia de formação, o qual seria, por esse motivo, mais abundante numa amostra de tubos dopados. Foram feitos cálculos de energia total para 16 defeitos no tubo (5,5), 3 no tubo (8,0) e 3 na folha de grafeno. No tubo (8,0) foram usados aproximadamente 160 átomos na simulação e na folha de grafeno em torno de 162.

O defeito composto por uma divacância rodeada por quatro anéis do tipo piridina se mostrou o mais estável em todos os sistemas, para potenciais químicos do nitrogênio na faixa dos encontrados nos experimentos ($\mu_N > 0.5$ eV, onde $\mu_N = 0.0$ eV é o potencial químico do nitrogênio no N_2).

A amônia se liga a este novo defeito com uma energia de ligação ligeiramente exotérmica, de -0.02 eV e novamente se dissocia espontaneamente da mesma maneira que no defeito de três nitrogênios com vacância. A transmitância do sistema ligado, no entanto, se provou menor do que no tubo só com o defeito, o que entra em acordo com o resultado de aumento da resistência provocado pela exposição à amônia observado experimentalmente.

Abstract

The motivation for the present work was the experimental measure taken in 2004, reported in Reference [1], which showed that carbon nanotubes doped with nitrogens were sensitive to ammonia in such a way as to show a resistance increase when exposed to this gas. This sensitivity makes them good candidates for the fabrication of sensors.

Ab initio calculations were made with the SIESTA [2] program using the DFT [3, 4] formalism in the GGA [5] approximation, in order to study the electronic structure of the defect proposed by the experimentalists, composed by three pyridine-like rings surrounding a vacancy. The simulations were made for a (5, 5) nanotube with approximately 140 atoms. The supercell approximation with periodic boundary conditions and norm-conserved pseudopotentials were used.

The ammonia molecule binds to the above mentioned defect with an energy of -0.26 eV. In this process, it dissociates spontaneously into an ammine (NH_2) group and a hydrogen, each binding to one of the nitrogens of the defect.

The transmittance of this system was calculated with the TRANSAMPA program [6], which uses the non-equilibrium Green's functions formalism [6–8] to calculate the charge transport. The result we obtained was that the transmittance of the system bound to the ammonia molecule is greater than the one of the unbound system, which is contrary to the experimental observation.

We began a systematic study to determine which were the most stable (i.e. the ones with lower formation energy) structures for substitutional nitrogen defects in carbon nanotubes. These calculations were made for 16 defects in the (5,5) tube, 3 in the (8,0) tube and 3 in the graphene sheet. For the (8, 0) nanotube we made use of approximately 160 atoms and for the graphene sheet, around 162.

The defect, composed by four pyridine-like rings surrounding two vacancies, was the most stable in the three systems, for nitrogen chemical potentials in the range found in the experiments ($\mu_N > 0.5$ eV, where $\mu_N = 0.0$ eV refers to the nitrogen chemical potential in the N_2 molecule).

Ammonia binds to this new defect with a slightly exothermic binding energy of -0.02 eV and dissociates itself in the same way as in the “three nitrogens plus one vacancy” defect. The transmittance of the bound system was then again calculated and showed lower values than the ones for the unbound system, which agrees with the measure of increase in resistance observed by the experimentalists.

Capítulo 1

Nanociência e Nanotubos de Carbono

Nanociência e nanotecnologia são termos bastante amplos e de bastante destaque atualmente. Eles são usados para denominar partes da ciência que se preocupam em estudar sistemas, moléculas e materiais na escala nanométrica, não importando exatamente a que área do conhecimento este estudo está relacionado. Dessa forma, muitas áreas como a física, a química e a biologia acabam se misturando na nanotecnologia, fazendo dela um assunto muito rico e extremamente multidisciplinar.

O grande desafio da nanotecnologia se encontra no fato que os mesmos materiais conhecidos de longa data em escalas “macro” se comportam de maneira bastante diferente na escala nanométrica. Isso acontece porque efeitos térmicos e quânticos passam a ser muito importantes [9] e a superfície dos sistemas passa a ser mais relevante que o seu volume.

Esses problemas motivam a busca por novos materiais que possibilitem a construção de dispositivos em nano-escala. O carbono entra aqui como uma alternativa bastante promissora, com 4 elétrons na camada de valência e uma grande flexibilidade para fazer ligações, consequência das diferentes hibridizações que resultam em uma quantidade elevada de formas alotrópicas existentes na natureza.

1.1 Carbono e suas formas alotrópicas

O carbono é um dos elementos mais notáveis da tabela periódica. Ele compõe quase toda a matéria viva existente no planeta, além de ser o principal componente em diversos alimentos, fármacos e tecidos.

O carbono é um átomo com quatro elétrons na sua camada mais externa, apresentando, no estado fundamental, a configuração $^3P_0 - 1$, com quatro elétrons na camada de valência. Dependendo da forma alotrópica, esses átomos se arranjam em redes cristalinas distintas, tendo diferentes hibridizações dos orbitais s e p . As formas conhecidas há mais tempo são, certamente, o grafite e o diamante, mas outras duas formas alotrópicas de extremo interesse para a nanotecnologia são os fulerenos [10] e os nanotubos [11].

1.1.1 Diamante

No diamante, o carbono apresenta a hibridização sp^3 , na qual quatro ligações se fazem nas direções dos cantos de um tetraedro regular. A rede cristalina resultante é uma rede cúbica de face centrada com dois átomos na base, um em $(0,0,0)$ e outro em $(a/4, a/4, a/4)$, onde o parâmetro de rede a tem o valor de $3.57\text{\AA}$ [12] e a distância de ligação entre dois átomos de carbono é de $1.56\text{\AA}$. Ela é extremamente rígida, o que é o principal motivo para a dureza do diamante.

Figura 1.1: (a) Pedras de diamante lapidado e (b) rede cristalina do diamante.

¹Essa notação se refere ao estado de multipletto dos átomos, composto pela interação entre seus elétrons. A notação é $^{2S+1}L_J$, onde S é o spin total, L o momento angular total e $J = L + S$.

O diamante é um material isolante com um *gap* entre a banda de condução e a banda de valência de 5.4 eV [13]. Por ser um *gap* bastante grande em energia, nenhuma onda eletromagnética na região do visível é absorvida pelo cristal, fazendo dele transparente.

1.1.2 Grafite

O grafite é composto por sucessivos planos de redes hexagonais de carbono. Os átomos de carbono apresentam hibridização sp^2 , sendo que cada átomo fica ligado a mais três com uma distância de 1.412 Å [14].

A distância entre as folhas do grafite (chamadas grafeno) é de 3.35 Å [14] e a interação entre elas é regida pela força de Van der Waals. Esse acoplamento é fraco e isso faz com que as camadas possam deslizar facilmente entre si, fazendo do grafite bastante quebradiço e possibilitando seu uso como lubrificante ou para fabricação de lápis. Essas camadas encontram-se sempre deslocadas uma em relação a outra, de modo que três dos átomos de cada hexágono de uma camada encontrem-se sempre no centro dos hexágonos das camadas adjacentes, como está ilustrado na Figura 1.2.

Figura 1.2: Ilustração das folhas de grafeno formando o grafite.

O conjunto de orbitais p perpendiculares ao plano, formam estados delocalizados que permeiam todos os átomos da rede, semelhantes a uma ligação metálica. Uma única folha de grafeno é considerada um semicondutor de *gap* zero, já que as bandas de condução e valência se tocam nos seis pontos correspondentes aos vértices do hexágono da sua rede recíproca. No grafite, a interação desses estados delocalizados faz com que haja uma superposição das bandas, tornando o material,

de fato, metálico. Ao contrário do diamante, o grafite é extremamente opaco (Figura 1.3).

Figura 1.3: Foto de uma pedra de grafite.

1.1.3 Fulerenos

Descobertos em 1985 por Kroto, Curl e Smalley [10], os fulerenos são esferóides formados por átomos de carbono que se arranjam em hexágonos e pentágonos, fazendo ligações híbridas sp^2 . O seu representante mais famoso, que é também o mais estável e foi o primeiro a ser descoberto, é o C_{60} , ilustrado na Figura 1.4. Ele é composto por 60 átomos de carbono formando uma esfera com 12 pentágonos e 20 hexágonos (como uma bola de futebol).

Figura 1.4: O fullereno C_{60} .

O nome “fulerenos”² vem do nome do cientista e arquiteto Richard Buckminster Fuller, que projetou uma cúpula geodésica que se parece com a molécula de C_{60} . Os fulerenos podem ser

²Em inglês, *fullerenes*.

maiores ou menores que o C_{60} , como ilustrado na Figura 1.5 porém têm sempre que formar 12 pentágonos para garantir a forma fechada esferoidal.

Figura 1.5: Ilustração de fulerenos formados por diferentes números de átomos de carbono: (a) C_{20} , (b) C_{40} , (c) C_{80} e (d) C_{180} .

Os fulerenos são moléculas reativas e suas aplicações estão sendo amplamente estudadas.

1.1.4 Nanotubos

Descobertos por Iijima em 1991 [11], os nanotubos de carbono vêm sendo intensamente estudados tanto do ponto de vista experimental quanto teórico. Eles podem ser pensados como folhas de grafeno que foram enroladas no formato de um tubo (Figura 1.6), o qual tem um diâmetro que pode ser da ordem de 1 nm e um comprimento de vários mm.

Figura 1.6: Ilustração de como os nanotubos podem ser formados a partir de uma folha de grafeno.

Os nanotubos observados originalmente por Iijima eram compostos de vários tubos coaxiais, como pode ser visto na Figura 1.7. Essas estruturas são chamadas de “multi-wall nanotubes” (MWNT).

Figura 1.7: Imagens de microscopia eletrônica onde podem ser vistos nanotubos de carbono tipo MWNT [11].

Dois anos após a observação dos MWNT, Iijima em seu grupo na NEC [15] e Bethune e colaboradores na IBM-Almaden [16] observaram nanotubos compostos de um tubo isolado, chamados de “single-wall nanotubes” (SWNT) (ver Figura 1.8) usando a técnica de descarga em arco [17]. Um grande ímpeto nessa área ocorreu após o desenvolvimento do método de “laser-ablation” [17] pelo grupo de Smalley na Rice University [18]. Esse método permitiu a obtenção de SWNT em grande quantidade, e com uma distribuição estreita de diâmetros.

Figura 1.8: Imagem de microscopia eletrônica mostrando um SWNT [16].

A grande atividade de pesquisa nessa área deve-se ao fato dos nanotubos de carbono apresentarem diversas propriedades jamais encontradas em outros materiais. Dentre elas podemos citar, por exemplo, o fato deles serem 20 vezes mais resistentes à tensão que qualquer aço, transmitirem 2 vezes mais calor que um diamante puro, terem uma estrutura estável até 3000°C, e serem capazes de transportar uma corrente elétrica de até um bilhão de A/cm², um valor mil vezes maior que no cobre [19].

Além dessas propriedades, uma que tem atraído muito a atenção dos físicos é a capacidade dos nanotubos serem metais ou semicondutores, dependendo de sua helicidade e/ou diâmetro (isto é, da maneira como a folha de grafeno é enrolada, deduzida no Apêndice A). Esses tubos de carbono podem, em princípio, desempenhar as mesmas funções que o silício, mas em uma escala molecular, onde o Si e outros materiais nas suas formas tradicionais não podem operar, abrindo assim a possibilidade de novos dispositivos [19, 20]. Exemplos de dispositivos seriam uma junção metal-semicondutor, que operaria como um diodo retificador [21], e um transistor de efeito de campo formado por um único SWNT [22].

Os nanotubos são descritos pelo seu vetor quiral (C_h) que indica a direção de enrolamento da folha de grafeno. Esse vetor conecta dois pontos da rede de hexágonos e é composto por uma combinação linear dos vetores a_1 e a_2 ($C_h = ma_1 + na_2$), como pode ser visto na Figura 1.9. Cada nanotubo é identificado pelos seus respectivos valores de n e m na notação (n, m) .

Os nanotubos também são classificados quanto à sua simetria. Aqueles com índices (n, n) são chamados *armchair*, os com índices $(n, 0)$ são chamados *zigzag* e os demais são chamados quirais. A Figura 1.10 mostra esses três tipos de nanotubos, além de uma ilustração de um nanotubo multi-wall.

Figura 1.9: Helicidades do nanotubo: a nomenclatura *zigzag* corresponde a ao ângulo de 0° entre vetor C_h e a direção $\hat{x}$ e *armchair* ao ângulo de 30° .

Figura 1.10: Ilustração dos vários tipos de nanotubos de carbono: (a) (7,0), (b) (7,7), (c) (4,8) e (d) multiwall.

Capítulo 2

Motivação do trabalho

2.1 Amônia

A amônia (NH_3) é um gás encontrado naturalmente, em pequenas concentrações (alguns ppb¹) na atmosfera terrestre atual [23]. No passado, essa concentração era muito maior, já que a atmosfera era formada essencialmente pelos gases expelidos das constantes erupções vulcânicas que ocorriam no planeta. Nessa época, a atmosfera era composta basicamente por nitrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, amônia e enxofre.

Figura 2.1: Molécula de amônia (NH_3).

Quando os oceanos foram formados, a existência dessa atmosfera foi um dos grandes responsáveis pela criação das condições que levaram ao surgimento da vida na Terra. Acredita-se que a amônia tenha sido um dos componentes mais importantes desse processo [24].

¹A abreviação ppb significa parte por bilhão e ppm parte por milhão.

Hoje em dia, a maior parte da amônia presente na atmosfera é emitida direta ou indiretamente pelas atividades humanas. Recentes investigações [25] encontraram valores de emissão anual entre $22 \cdot 10^6$ e $83 \cdot 10^6$ toneladas, com o máximo ocorrendo na Europa central e ocidental.

Existem três fontes principais de emissão de amônia na atmosfera atualmente [25]. A primeira se concentra no setor agrícola, onde agricultores adicionam grandes quantidades de amônia na forma de fertilizantes ao solo para que a nitrificação² aconteça de forma mais eficiente. O excesso de amônia que não é aproveitado pelas plantas acaba sendo jogado na atmosfera.

Uma segunda fonte de emissão de amônia é a combustão que acontece tanto em indústrias químicas quanto em veículos motorizados. Na indústria química ela é utilizada para a produção de fertilizantes e para o uso em sistemas refrigeradores.

A terceira e maior fonte de emissão é um processo chamado amonificação. Nesse processo, animais comem plantas que contêm nitratos e as bactérias e fungos dentro de seus organismos convertem o que não é utilizado pelo seu metabolismo em amônia.

Esse gás é nocivo aos seres humanos em grandes concentrações, atacando principalmente o sistema respiratório. Ele também tem um efeito de bloqueamento solar que pode ser notado em grandes cidades ou áreas industriais. Os limites para exposição à amônia são em torno de 25 ppm para exposições longas (horas) e 35 ppm para exposições curtas (minutos) [26].

2.2 Sensores de amônia e suas aplicações

Sensores são de uma importância fundamental em nossa vida. Como dito pelo prêmio Nobel de química Rudolph A. Marcus: “The applications of sensors range from medical diagnostics to industrial manufacturing and to defense and national security applications. Because it bridges science and technology the field also provides a desired interaction between researchers and research in technologically advanced and developing countries”. Sensores são considerados como uma das primeiras possíveis aplicações que surgirão da nova área da nanociência/nanotecnologia.

Quatro setores podem ser enumerados onde sensores que detectam amônia são necessários: automotivo, de indústrias químicas, medicina e ambiental. A necessidade desses sensores em cada

²Processo pelo qual o nitrogênio entra no ecossistema, através da sua absorção pelas plantas.

um desses setores será explicada a seguir.

- *Automotivo* - A indústria automotiva tem interesse nesse tipo de sensor primeiramente porque os gases dos escapamentos são considerados a maior fonte de poluição em centros urbanos. Em geral, escapamentos soltam 20mg/s de amônia na atmosfera [27], o que faz com que aconteça o efeito de bloqueio da luz solar.

Uma outra aplicação nesse setor é para a redução de NO_x em motores a diesel. O excesso de oxigênio dentro do escapamento resulta em grandes concentrações de NO_x , as quais são bastante tóxicas. Isso pode ser diminuído significativamente pela redução catalítica desses gases através da injeção de NH_3 . No entanto, injetar amônia em excesso é prejudicial, pois o gás vaza para a atmosfera.

- *Indústria química* - As fábricas de fertilizantes e de sistemas de refrigeração usam amônia em abundância e na sua forma pura. Sendo assim, um vazamento no sistema pode causar uma situação de alto risco.
- *Medicina* - A comunidade médica se interessa muito por sensores de amônia no hálito humano. A presença de uma concentração maior dessa substância no hálito pode indicar uma desordem renal ou a presença de úlceras causadas pela bactéria *Helicobacter pylori* no estômago [23].
- *Ambiental* - A concentração do gás em fazendas pode ser maior do que o limite permitido para animais e seres humanos. Isso resulta numa situação de risco tanto para os agricultores quanto para os animais que ficam nos estábulos, onde as concentrações costumam ser maiores. Além disso, a reação desse gás com os ácidos nítrico e sulfúrico presentes na atmosfera forma nitrato de amônia e sulfato de amônia, que agem como centros de condensação provocando a formação de partículas nanométricas que acabam bloqueando a luz solar.

2.3 Proposta

A possibilidade do uso de nanotubos de carbono para a fabricação de sensores é algo muito desejável, já que inúmeros estudos atestam seu potencial para aplicação numa grande variedade de dispositivos nano-eletrônicos [19, 28–34]. Alguns trabalhos publicados [35–39] já abordaram de maneira teórica a ligação da amônia em nanotubos, sendo que a maioria traz evidências que a molécula se liga principalmente em defeitos.

Entre 2001 e 2004, o grupo liderado por H. e M. Terrones apresentou algumas medições feitas em nanotubos de carbono dopados com nitrogênio. Na figura 2.2 (a) é mostrada a imagem de microscopia de tunelamento (STM) apresentada na referência [40], onde também é proposta a estrutura mostrada na Figura 2.2 (b) para a geometria dos tubos dopados.

Figura 2.2: (a) Imagem de STM de um nanotubo dopado com nitrogênios. (b) Estrutura CN_x proposta nas referências [1, 40], onde as esferas cor de rosa representam nitrogênios.

Em 2004 o mesmo grupo publicou um artigo onde era reportada a mudança na resistência de tubos dopados com nitrogênio quando expostos a gases como a amônia [1]. A medição da variação da resistência desses tubos em função do tempo de exposição obtidos por esse grupo, está mostrado na Figura 2.3.

Esse resultado indicava que nanotubos CN_x poderiam ser usados para a fabricação de sensores.

Na referência [1] foi apresentado um cálculo teórico de primeiros princípios usando a aproximação de Car-Parrinello [41] para estudar como a molécula de amônia se ligava ao defeito de nitrogênios proposto em um nanotubo metálico (5,5). Os resultados encontrados pelo grupo estão mostrados na Figura 2.4 (a) e (b).

Figura 2.3: Medida experimental para a variação da resistência dos nanotubos dopados com nitrogênio ao serem expostos à amônia [1].

Figura 2.4: (a) Estrutura otimizada da amônia ligada ao defeito proposto em [1]. (b) Densidade de estados desse sistema obtida teoricamente em [1].

Baseados na observação que na Figura 2.4 (b) há uma diminuição de estados no nível de Fermi, se comparados ao tubo sem a amônia ligada, os autores concluíram que a estrutura era uma boa proposta para a diminuição na condutância observada teoricamente.

A proposta do presente trabalho foi, então, estudar teoricamente, com mais detalhes, as propriedades estruturais e eletrônicas desse defeito, utilizando cálculos de transporte de carga para verificar a variação na transmitância do sistema nas diferentes situações. O estudo realizado será detalhado no Capítulo 5.

Capítulo 3

Modelos teóricos

3.1 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é um formalismo muito bem sucedido, entre os cálculos *ab initio* (ou seja, livres de parâmetros empíricos ou arbitrários), para a descrição dos estados fundamentais de materiais.

O principal objetivo dessa teoria é substituir a função de onda, usada para descrever os elétrons em métodos como Hartree-Fock, ou de Interação de Configurações, pela densidade eletrônica. Assim, enquanto a função de onda depende de $3N$ variáveis (três variáveis espaciais para cada elétron), a densidade é uma função de somente três variáveis e é uma grandeza muito mais fácil de se trabalhar tanto praticamente quanto conceitualmente.

A teoria iniciou-se na década de 20, com os trabalhos de Thomas e Fermi [42, 43]. No entanto, somente em 1964, com o trabalho de Hohenberg e Kohn [3] é que a teoria se consolidou. Nesse trabalho, eles propuseram e provaram dois teoremas simples, porém fundamentais para a teoria.

3.1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Primeiro teorema

O primeiro teorema diz que a densidade do estado fundamental $\rho(r)$ de um sistema de elétrons interagentes em um campo de potencial externo $v(r)$, determina univocamente esse potencial:

$$\nu(r) = \nu[\rho](\mathbf{r}) \quad (3.1.1)$$

Portanto, a densidade $\rho(\mathbf{r})$ do estado fundamental deve conter as informações sobre os observáveis relevantes desse estado do sistema, assim como a função de onda, ou seja, a função de onda é também um funcional único da densidade ($\psi_0 = \psi[\rho_0]$).

A prova desse primeiro teorema é surpreendentemente simples, e é feita através de uma redução ao absurdo. Para isso, basta considerar o estado fundamental de um sistema caracterizado por um Hamiltoniano $\widehat{H}$ contendo um potencial externo $\nu(\mathbf{r})$ e que corresponde a uma função de onda ψ . A equação de Schrödinger nesse caso, é dada por:

$$(\widehat{T} + \widehat{U} + \widehat{V})\psi = E\psi \quad (3.1.2)$$

onde $\widehat{T}$ é a energia cinética, $\widehat{U}$ é a energia de interação entre os elétrons e $\widehat{V}$ é a energia potencial.

Suponha, então, a existência de um outro potencial externo $\nu'(\mathbf{r})$ que difere de $\nu(\mathbf{r})$ por mais de uma constante e dá origem a um Hamiltoniano $\widehat{H}'$, que tem como função de onda do estado fundamental ψ' . Faz-se a hipótese que ambos os potenciais levam à mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$ ¹.

Sendo assim, pelo teorema variacional, temos as seguintes desigualdades:

$$E = \langle \psi | \widehat{T} + \widehat{U} + \widehat{V} | \psi \rangle < \langle \psi' | \widehat{T} + \widehat{U} + \widehat{V} | \psi' \rangle \quad (3.1.3)$$

$$E' = \langle \psi' | \widehat{T} + \widehat{U} + \widehat{V}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \widehat{T} + \widehat{U} + \widehat{V}' | \psi \rangle \quad (3.1.4)$$

E portanto:

$$\langle \psi | \widehat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \widehat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \widehat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \widehat{V} - \widehat{V}' | \psi' \rangle \quad (3.1.5)$$

Sabemos que a densidade e a energia potencial externa têm formas simples, dadas por:

¹Consideramos aqui estados não degenerados, embora a generalização para estados degenerados possa ser facilmente feita. Veja o livro [44].

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle \quad \text{e} \quad \widehat{V} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i)$$

O que nos permite escrever o valor esperado da energia potencial como:

$$\langle \psi | \widehat{V} | \psi \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \quad (3.1.6)$$

Usando então a equação 3.1.5 e a equação 3.1.6, obtemos:

$$E < E' + \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d^3 \mathbf{r} \quad (3.1.7)$$

Fazendo o mesmo raciocínio para a equação 3.1.4, encontramos:

$$E' < E + \int \rho(\mathbf{r}) [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] d^3 \mathbf{r} \quad (3.1.8)$$

Finalmente, somando 3.1.7 com 3.1.8, chegamos a uma desigualdade impossível:

$$E + E' < E' + E \quad (3.1.9)$$

Assim, podemos concluir que se duas funções de onda de estados fundamentais dão origem a uma mesma densidade eletrônica, obrigatoriamente elas são iguais ($\psi = \psi'$). Desta forma, dada a densidade eletrônica, o Hamiltoniano fica unicamente determinado² e com isso, em princípio, todas as propriedades do sistema. Podemos inferir, portanto, que qualquer observável do sistema é um funcional único da densidade eletrônica.

Segundo teorema

O segundo teorema diz que a energia do estado fundamental $E[\rho_0]$ é mínima para a densidade $\rho_0(r)$ exata:

²Aqui, consideramos somente densidades V-representáveis, ou seja, que podem ser derivadas de um potencial V.

$$E[\rho_0] \leq E[\rho] \quad (3.1.10)$$

Ou seja, $E[\rho]$ é um funcional de $\rho(r)$ cujo valor mínimo é obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental.

A prova desse teorema também é bastante direta. Como já foi mostrado pelo primeiro teorema, qualquer observável de um sistema é um funcional único da densidade. Sendo assim, a energia total pode ser escrita como:

$$E[\rho] = \langle \psi[\rho] | \widehat{T} + \widehat{U} | \psi[\rho] \rangle + \langle \psi[\rho] | \widehat{V} | \psi[\rho] \rangle \quad \text{ou} \quad E[\rho] = F[\rho] + \langle \psi[\rho] | \widehat{V} | \psi[\rho] \rangle \quad (3.1.11)$$

O funcional $F[\rho]$ é universal, ou seja, é o mesmo para qualquer sistema com N elétrons. O que diferencia cada sistema é somente o termo vindo do potencial externo $\langle \psi | \widehat{V} | \psi \rangle$. Para o estado fundamental do sistema, a energia é dada por:

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \widehat{V} | \psi_0 \rangle \quad (3.1.12)$$

Supondo que ρ_0 , a densidade do estado fundamental do sistema, e ρ , uma densidade qualquer do sistema, são ν -representáveis (ou seja, são associados ao estado fundamental de um Hamiltoniano com potencial externo V ³), podemos aplicar o teorema variacional da seguinte forma:

$$\begin{aligned} E[\psi_0] &< E[\psi] \\ \langle \psi_0 | \widehat{T} + \widehat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \widehat{V} | \psi_0 \rangle &< \langle \psi | \widehat{T} + \widehat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \widehat{V} | \psi \rangle \\ F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \widehat{V} | \psi_0 \rangle &< F[\rho] + \langle \psi | \widehat{V} | \psi \rangle \\ E[\rho_0] &< E[\rho] \end{aligned} \quad (3.1.13)$$

³A prova do segundo teorema apresentada aqui só funciona para densidades que são V -representáveis, mas existe uma outra formulação, proposta por Levy e Lieb que generaliza a prova para qualquer densidade (Referência [45]).

Portanto, se conseguirmos minimizar a energia em relação à densidade, teremos a energia do estado fundamental.

Apesar desses dois teoremas mostrarem que é possível, a partir da densidade eletrônica, obter as informações relevantes do estado fundamental de um sistema de N partículas, ainda resta o problema de saber como escrever os operadores como função da densidade. Essa dificuldade foi abordada por Kohn e Sham [4], que propuseram o esquema Kohn-Sham, considerado um dos maiores avanços para a aplicabilidade da DFT.

3.1.2 Equações de Kohn-Sham

A energia cinética do sistema pode ser dividida em duas partes, uma contendo a parte que corresponderia a um sistema de elétrons não interagentes e a outra contendo a parte de correlação:

$$T[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho] \quad (3.1.14)$$

A energia potencial também pode ser dividida, dessa vez em três partes: a primeira seria a energia de Hartree ⁴, a segunda seria um termo de troca e a última um termo de correlação eletrônica.

$$U[\rho] = U_H[\rho] + U_x[\rho] + U_c[\rho] \quad (3.1.15)$$

Sendo assim, a energia como um funcional da densidade pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + U_H[\rho] + V[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.1.16)$$

onde,

$$E_{xc}[\rho] = T_c[\rho] + U_x[\rho] + U_c[\rho] \quad (3.1.17)$$

$$V[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (3.1.18)$$

⁴A energia de Hartree é a energia de interação Coulombiana, dada pela seguinte expressão:

$$U_H = \frac{e^2}{2} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

Toda a ignorância sobre correções de troca e correlação eletrônica é colocada num único termo, conhecido como energia de troca e correlação (E_{xc}). Ainda assim, só se conhece uma forma para T_s que depende de funções de orbitais eletrônicos, e não da densidade, o que impossibilita a obtenção desta por uma minimização direta da Equação 3.1.16. Para orbitais de uma partícula, o termo de troca (que provém do princípio de exclusão de Pauli, pode ser escrito também explicitamente. As expressões para esses dois termos em função dos orbitais de uma partícula podem ser escritas da seguinte maneira:

$$T_s[\rho] = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int d^3\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.1.19)$$

$$E_x[\phi_i[\rho]] = -\frac{q^2}{2} \sum_{jk} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_k^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.1.20)$$

A correlação vem do fato que, como consequência da interação Coulombiana, os elétrons tendem a se repelir, fazendo com que o movimento de um elétron seja correlacionado ao dos outros. A expressão exata para essa energia não é conhecida, nem em função de orbitais de uma partícula.

Como tanto a energia de troca quanto a de correlação tendem a manter os elétrons mais afastados uns dos outros, às vezes fala-se sobre o buraco de troca e correlação, referindo-se à região de baixa probabilidade de se encontrar um segundo elétron onde já existe um. Esses dois termos fazem com que a energia do sistema diminua.

Voltando ao problema, é necessário então minimizar a equação 3.1.16 sujeita a um vínculo, que é a conservação da carga eletrônica total ⁵. Nesse caso, é interessante fazer a minimização da energia usando um multiplicador de Lagrange. Nesse método, geralmente define-se uma nova função $F(\lambda, \mathbf{r})$ dada por:

$$F(\lambda, \mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) - \lambda g(\mathbf{r}) \quad (3.1.21)$$

onde f é sua função inicial e g a função vínculo. Minimiza-se então a função F em relação a todos os seus parâmetros.

⁵Ou seja, $\int \rho(\mathbf{r}) d^3r = N$

No nosso caso, teríamos portanto a seguinte equação:

$$\delta \left(E[\rho] - \lambda \left[\int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} - N \right] \right) = 0 \quad (3.1.22)$$

$$(3.1.23)$$

O multiplicador de Lagrange λ nesse caso corresponde ao potencial químico μ . A expressão para a minimização da Equação 3.1.16 fica, então:

$$0 = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} - \mu = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta U_H[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} - \mu \quad (3.1.24)$$

$$0 = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} + v_H[\rho](\mathbf{r}) + v[\rho](\mathbf{r}) + v_{xc}[\rho](\mathbf{r}) - \mu \quad (3.1.25)$$

O esquema Kohn-Sham supõe que existe um Hamiltoniano que corresponde a um sistema de partículas não interagentes sujeitas a um potencial efetivo que por acaso, gera a mesma densidade do sistema interagente ($\rho_s(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$). Assim, é necessário minimizar a seguinte equação:

$$0 = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} + v_{eff}[\rho](\mathbf{r}) - \mu \quad (3.1.26)$$

As Equações 3.1.26 e 3.1.25 terão a mesma solução se $v_{eff} = v_H + v + v_{xc}$. Isso é muito conveniente, já que conhecemos formas para os operadores em função de orbitais de uma partícula num sistema não interagente.

Assim, é possível definir equações auxiliares, conhecidas como equações de Kohn-Sham, apresentadas a seguir:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (3.1.27)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{ocup} \phi_i^* \phi_i \quad (3.1.28)$$

Torna-se necessário, então, resolver somente N equações de uma partícula, ao invés de minimizar a energia em relação à densidade.

Como v_{eff} depende de ρ que por sua vez depende de v_{eff} a Equação 3.1.28 deve ser resolvida de maneira auto-consistente.

É importante notar que os autovalores das equações Kohn-Sham não descrevem as energias do sistema interagente, exceto por ε_N , que representa a energia de ionização do sistema. Ao tentarmos escrever a energia total a partir da equação 3.1.16, após ter feito o esquema auto-consistente e achado uma densidade eletrônica convergida, podemos perceber claramente a diferença entre os auto-valores Kohn-Sham e os níveis reais de energia do sistema. A expressão fica a seguinte:

$$E_0 = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{q^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int d^3r v_{xc}\rho_0(\mathbf{r}) + E_{xc}[\rho_0] \quad (3.1.29)$$

Essa equação é derivada facilmente escrevendo $V[\rho]$ e a energia não interagente (E_s) da seguinte forma:

$$\begin{aligned} V[\rho] &= \int d^3r v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) = \int d^3r [v_{eff}(\mathbf{r}) - v_H(\mathbf{r}) - v_{xc}(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r}) = \\ &= V_{eff}[\rho] - \int d^3r [v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.1.30)$$

$$E_s = T_s + V_{eff} = \sum_i^N \varepsilon_i \quad (3.1.31)$$

Fica explícito na equação 3.1.29 que a energia total do sistema não é simplesmente a soma de todos os auto-valores Kohn-Sham, mas sim essa soma e outros termos de correção.

Mesmo com esse esquema, ainda resta o problema da energia de troca e correlação (E_{xc}), que não tem sua forma exata conhecida. É necessário, então, fazer aproximações para esse termo.

A aproximação mais simples é conhecida como “aproximação da densidade local” (LDA). A sua idéia é ignorar os aspectos não locais da dependência funcional de v_{xc} . Considera-se, então, o sistema não homogêneo de muitos corpos como composto, localmente, de sistemas homogêneos de gás de elétrons interagentes. Pode-se, portanto, escrever o funcional $E_{xc}[\rho]$:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{lda}(\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad (3.1.32)$$

onde ϵ_{xc}^{lda} é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade ρ . Essa aproximação, apesar de simples, foi muito bem sucedida [46].

No entanto, se a densidade eletrônica $\rho(r)$ for fortemente não uniforme, a aproximação LDA não fornece bons resultados. Isso é especialmente importante para cálculos de química quântica. Uma solução para esse problema é expressar o funcional $E_{xc}[\rho]$ também em termos do gradiente da densidade de carga total. Essa aproximação é conhecida como aproximação generalizada do gradiente (GGA), que tem a seguinte fórmula funcional:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{gga}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad (3.1.33)$$

A energia de troca e correlação por partícula (ϵ_{xc}^{gga}) depende da densidade no ponto $\mathbf{r}$ e também da densidade na sua vizinhança infinitesimal, através do gradiente.

Existem outras aproximações, como por exemplo a Meta-GGA, que se propõe a ir além da aproximação GGA, fazendo com que a energia de troca e correlação por partícula dependa também do Laplaciano da densidade e dos orbitais. Para mais detalhes sobre essas aproximações e sobre a teoria, ver referências [44] e [47].

3.2 Formalismo de Funções de Green fora do equilíbrio

Nesse trabalho foi usado um programa, o TRANSAMPA [6], desenvolvido pelo próprio grupo e baseado no programa SIESTA. Ambos serão detalhados no Capítulo 4, porém é importante ressaltar que o TRANSAMPA utiliza um formalismo de funções de Green fora do equilíbrio (DFT-NEGF [7, 48]) para calcular o transporte de carga por um determinado sistema. Esse formalismo é bastante complexo, não tendo sido o objetivo no presente trabalho estudá-lo a fundo e, portanto, nessa seção, pretende-se dar apenas uma idéia de como ele funciona.

Uma das vantagens desse formalismo é que ele permite obter matrizes densidade de maneira auto-consistente para situações dentro ou fora do equilíbrio e para condições de contorno abertas, ou seja, para sistemas infinitos.

As deduções que serão feitas nessa seção dizem respeito ao transporte coerente de elétrons, ou seja, no qual não existem processos dissipativos. A generalização desse formalismo para situações onde existem esses processos é possível de ser feita ⁶, mas não será tratada aqui. A dedução da equação de Landauer será feita seguindo os passos sugeridos na Referência [8].

O sistema que pretende-se tratar com esse formalismo é formado por uma região espalhadora (canal) ligada a dois contatos, um representando uma fonte e outro representando um dreno. Cada um desses contatos está em equilíbrio local, porém são mantidos em potenciais químicos distintos por uma voltagem aplicada V ($\mu_1 - \mu_2 = qV$). Esse desequilíbrio faz com que a fonte fique fornecendo elétrons para dentro do canal e o dreno retirando elétrons dele, fazendo com que uma corrente flua no circuito externo.

Pode-se escrever a equação de Schrödinger referente ao sistema ilustrado na Figura 3.1 numa forma matricial, separando os subespaços dos contatos e da parte espalhadora, como está colocado na Equação 3.2.1.

$$\begin{bmatrix} H_1 & \tau_1^\dagger & 0 \\ \tau_1 & H_c & \tau_2 \\ 0 & \tau_2^\dagger & H_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_c\rangle \\ |\psi_2\rangle \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_c\rangle \\ |\psi_2\rangle \end{bmatrix} \quad (3.2.1)$$

⁶Para mais detalhes ver a referência [7].

Figura 3.1: Modelo de um sistema onde se deseja realizar um cálculo de transporte de carga, mostrando suas divisões.

Nessa equação H_1 e H_2 são os Hamiltonianos dos contatos isolados, H_c é o Hamiltoniano do canal e $\tau_{1,2}$ são os Hamiltonianos de acoplamento entre os contatos e o canal. Essas grandezas estão ilustradas na Figura 3.1.

A função de Green é introduzida para estudar esse tipo de sistema, pois essa função permite que se calcule a resposta do sistema a uma perturbação não dependente do tempo (v) na equação de Schrödinger. Dessa forma, é possível calcular a função de onda do sistema perturbado sem que seja necessário resolver o problema de auto-valores. Matematicamente, a formulação é a seguinte:

$$\begin{aligned}
 H|\psi\rangle &= E|\psi\rangle + v|\psi\rangle = E|\psi\rangle + |v\rangle \\
 (E - H)|\psi\rangle &= -|v\rangle \\
 |\psi\rangle &= -(E - H)^{-1}|v\rangle = -G(E)|v\rangle
 \end{aligned} \tag{3.2.2}$$

Assim, definimos a função de Green como:

$$G(E) = (E - H)^{-1} \quad (3.2.3)$$

Dessa forma, podemos voltar à Equação 3.2.1 e obter uma equação para $|\psi_2\rangle$,

$$\begin{aligned} H_2|\psi_2\rangle + \tau_2^\dagger|\psi_c\rangle &= E|\psi_2\rangle \\ (E - H_2)|\psi_2\rangle &= \tau_2^\dagger|\psi_c\rangle \\ |\psi_2\rangle &= g_2(E)\tau_2^\dagger|\psi_c\rangle \end{aligned} \quad (3.2.4)$$

onde g_2 é a função de Green do contato 2 isolado. A equação para $|\psi_1\rangle$ tem um resultado similar,

$$|\psi_1\rangle = g_1(E)\tau_1^\dagger|\psi_c\rangle \quad (3.2.5)$$

onde g_1 é a função de Green do contato 1 isolado.

Pode-se reescrever a Equação 3.2.1 para incluir a matriz de funções de Green do sistema e derivar os resultados dela. Isso permite que se calcule a função de Green do canal (parte espalhadora) sem que seja necessário calcular a função de Green do sistema todo, como será mostrado a seguir.

$$\begin{bmatrix} E - H_1 & -\tau_1^\dagger & 0 \\ -\tau_1 & E - H_c & -\tau_2 \\ 0 & -\tau_2^\dagger & E - H_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G_{11} & G_{1c} & G_{12} \\ G_{c1} & G_{cc} & G_{c2} \\ G_{21} & G_{2c} & G_{22} \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I \end{bmatrix} \quad (3.2.6)$$

Tomando as equações produzidas pela segunda coluna da matriz de Green:

$$(E - H_1)G_{1c} - \tau_1^\dagger G_{cc} = 0 \quad (3.2.7)$$

$$-\tau_1 G_{1c} + (E - H_c)G_{cc} - \tau_2 G_{2c} = I \quad (3.2.8)$$

$$(E - H_2)G_{2c} - \tau_2^\dagger G_{cc} = 0 \quad (3.2.9)$$

Resolvendo as Equações 3.2.7 e 3.2.9 para G_{1c} e G_{2c} e substituindo em 3.2.8, obtemos uma

equação para G_{cc} .

$$-\tau_1 g_1 \tau_1^\dagger G_{cc} + (E - H_c) G_{cc} - \tau_2 g_2 \tau_2^\dagger G_{cc} = I \quad (3.2.10)$$

$$G_{cc} = (E - H_c - \Sigma_1 - \Sigma_2)^{-1} \quad (3.2.11)$$

Na Equação 3.2.11, $\Sigma_1 = \tau_1 g_1 \tau_1^\dagger$ e $\Sigma_2 = \tau_2 g_2 \tau_2^\dagger$ são as chamadas auto-energias dos contatos.

A auto-energia tem um significado físico interessante, que pode ser deduzido transformando-a para as coordenadas temporais através de uma transformada de Fourier [7]. Nesse espaço, podemos ver que sua parte real provoca um deslocamento nos auto-valores enquanto sua parte imaginária é responsável pelo tempo de vida do estado. Voltando ao espaço das energias, isso gera um alargamento da densidade de estados. Portanto, é comum definir a matriz de alargamento $\Gamma(E)$ como a parte anti-hermitiana da auto-energia:

$$[\Gamma(E)] = i[\Sigma(E) - \Sigma^\dagger(E)] \quad (3.2.12)$$

Nesse formalismo, podemos escrever a densidade de estados em termos de funções de Green. Para isso, partimos da definição para a densidade de estados:

$$D(E) = \sum_{\alpha} \delta(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (3.2.13)$$

onde a soma corre sobre todos os auto-valores. Definindo a seguinte matriz, conhecida como função espectral,

$$[A(E)] = 2\pi\delta(E[I] - [H]) \quad (3.2.14)$$

a densidade de estados pode ser escrita como seu traço, como pode ser visto na Equação 3.2.15.

$$D(E) = \frac{1}{2\pi} \text{Tr}[A(E)] \quad (3.2.15)$$

A identidade 3.2.15 é bastante fácil de ser percebida se usarmos como base as auto-funções de

$[H]$, onde tanto $[H]$ como $[A]$ são matrizes diagonais. Como o traço de uma matriz é invariante por mudanças de base, a identidade será sempre válida.

Finalmente, para chegar na representação de funções de Green para a densidade de estados, é necessário fazer uso de uma identidade matemática, expressando a função δ como uma Lorentziana no limite em que o parâmetro η vai a zero, explicitado na Equação 3.2.16.

$$\begin{aligned} [A(E)]_{\alpha\alpha} &= 2\pi\delta(E - \epsilon_\alpha) = \left[\frac{2\eta}{(E - \epsilon_\alpha)^2 + \eta^2} \right]_{\eta \rightarrow 0^+} = \\ &= i \left[\frac{1}{E - \epsilon_\alpha + i0^+} - \frac{1}{E - \epsilon_\alpha - i0^+} \right] = i[G(E) - G^\dagger(E)]_{\alpha\alpha}^7 \end{aligned} \quad (3.2.16)$$

É possível mostrar que Γ está relacionado com a função espectral da seguinte forma, para uma determinada função de Green G do sistema:

$$\begin{aligned} [A(E)] &= i[G(E) - G(E)^\dagger] \\ \tau[A(E)]\tau^\dagger &= i\tau[G(E) - G(E)^\dagger]\tau^\dagger \\ \tau[A(E)]\tau^\dagger &= i[\tau G(E)\tau^\dagger - \tau G(E)^\dagger\tau^\dagger] = [\Gamma] \end{aligned} \quad (3.2.17)$$

onde τ e $\tau^\dagger$ são matrizes genéricas de acoplamento, já previamente definidas.

Agora, se considerarmos o contato 1 completamente isolado, em uma determinada energia teremos uma auto-função $|\psi_{1,n}\rangle$ que será completamente refletida na borda do contato. Ao se acoplar com o canal e com o contato 2, essa onda incidente pelo contato 1 gera uma função de onda resposta no sistema todo $|\psi_R\rangle$, que se espalha inclusive por ele mesmo. Dessa forma, poderíamos escrever a função de onda total do sistema como $|\psi_{1,n}\rangle + |\psi_R\rangle$. Se olharmos para a Equação 3.2.1, podemos perceber que somente os operadores que se encontram na primeira coluna do Hamiltoniano agirão

⁷Nessa equação as funções de Green foram definidas de uma maneira levemente diferente da definida anteriormente em 3.2.3. Na verdade, deveríamos usar por todo o formalismo as funções de Green adiantada e retardada como definido em 3.2.16, onde uma é a complexa conjugada da outra. Porém, para um raciocínio mais simples, é suficiente considerar a definição dada em 3.2.3.

sobre $|\psi_{1,n}\rangle$, já que esta só existe no contato 1. Em compensação, todos os operadores agirão sobre $|\psi_R\rangle$, já que esta existe no sistema todo. Dessa forma, podemos chegar a uma expressão para $|\psi_R\rangle$:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}(|\psi_{1,n}\rangle + |\psi_R\rangle) &= E(|\psi_{1,n}\rangle + |\psi_R\rangle) \\ H_1|\psi_{1,n}\rangle + \tau_1|\psi_{1,n}\rangle + \mathcal{H}|\psi_R\rangle &= E|\psi_{1,n}\rangle + E|\psi_R\rangle \\ (E - \mathcal{H})|\psi_R\rangle &= \tau_1|\psi_{1,n}\rangle \\ |\psi_R\rangle &= G\tau_1|\psi_{1,n}\rangle\end{aligned}\tag{3.2.18}$$

onde $\mathcal{H}$ é o Hamiltoniano do sistema todo e usamos o fato que $H_1|\psi_{1,n}\rangle = E|\psi_{1,n}\rangle$. Sendo assim, como no canal só há ψ_R , podemos escrever:

$$|\psi_c\rangle = G_{cc}\tau_1|\psi_{1,n}\rangle\tag{3.2.19}$$

Para determinar $|\psi_2\rangle$ é necessário fazer uso da relação 3.2.4. Com ela, obtemos:

$$|\psi_2\rangle = g_2\tau_2^\dagger|\psi_c\rangle = g_2\tau_2^\dagger G_{cc}\tau_1|\psi_{1,n}\rangle\tag{3.2.20}$$

Por último, para determinar $|\psi_1\rangle$ temos que considerar, além da relação 3.2.5, o fato que nele também há a própria $|\psi_{1,n}\rangle$, chegando à seguinte expressão:

$$|\psi_1\rangle = |\psi_{1,n}\rangle + g_1\tau_1^\dagger|\psi_c\rangle = (1 + g_1\tau_1^\dagger G_{cc}\tau_1)|\psi_{1,n}\rangle\tag{3.2.21}$$

Em sistemas fora do equilíbrio, como esse que estamos tratando, a matriz densidade de carga e a corrente são as grandezas de maior interesse a serem avaliadas.

A matriz densidade pode ser definida por:

$$\rho = \sum_{\alpha} f(\epsilon_{\alpha}, \mu) |\psi_{\alpha}\rangle \langle \psi_{\alpha}| \tag{3.2.22}$$

onde a soma corre sobre todos os estados com número de ocupação $f(\epsilon_{\alpha}, \mu)$. No equilíbrio, a matriz densidade é facilmente derivada da função espectral [7], porém fora do equilíbrio, é necessário fazer

algumas outras considerações.

No caso fora do equilíbrio, existem dois potenciais químicos em questão: um no contato 1 (μ_1) e outro no contato 2 (μ_2). Por esse motivo, podemos definir duas funções de Fermi-Dirac, f_1 e f_2 , cada uma respectiva a um contato, dadas por:

$$f_i(\epsilon_\alpha, \mu_i) = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon_\alpha - \mu_i)/(k_B T)}} , \quad i = 1, 2 \quad (3.2.23)$$

Dessa forma, no canal, teremos uma contribuição para densidade de carga vinda do contato 1 e outra vinda do contato 2. Usando as definições 3.2.19 e 3.2.15 e colocando E como uma variável contínua, podemos escrever a densidade na região espalhadora (que contém os estados k) provocada pelo contato i como:

$$\begin{aligned} \rho_c^i &= \int_{-\infty}^{\infty} dE D(E) f(E, \mu_i) |\psi_c\rangle \langle \psi_c| = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_i) \sum_k D(E) G_{cc} \tau_i |\psi_{i,k}\rangle \langle \psi_{i,k}| \tau_i^\dagger G_{cc}^\dagger = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_i) G_{cc} \tau_i \left(\sum_k D(E) |\psi_{i,k}\rangle \langle \psi_{i,k}| \right) \tau_i^\dagger G_{cc}^\dagger = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_i) G_{cc} \tau_i \frac{a_i}{2\pi} \tau_i^\dagger G_{cc}^\dagger \end{aligned} \quad (3.2.24)$$

Em 3.2.24, a_i é a função espectral do contato i isolado. Usando a Equação 3.2.17, podemos simplificar o resultado:

$$\rho_c^i = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_i) G_{cc} \Gamma_i G_{cc}^\dagger \quad (3.2.25)$$

Para obter a densidade de carga total, basta somar sobre todos os (dois) contatos e considerar a degenerescência de *spin*:

$$\rho = \frac{2}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE \sum_i f(E, \mu_i) G_{cc} \Gamma_i G_{cc}^\dagger \quad (3.2.26)$$

Para calcular a corrente elétrica que flui pelo sistema, precisamos começar derivando a equação

da continuidade para o canal, já que no estado estacionário, a probabilidade de achar um elétron no canal é conservada. Tomamos então uma função arbitrária ψ formada por uma combinação de ψ_1, ψ_2 e ψ_c . A probabilidade de achar um elétron no canal, nesses termos, seria $\sum_k \langle \psi | k \rangle \langle k | \psi \rangle$, onde a soma corre sobre o subespaço do canal. A equação da continuidade tem a seguinte forma:

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_k \frac{\partial \langle \psi | k \rangle \langle k | \psi \rangle}{\partial t} = \\ &= \sum_k \left(\frac{\partial \langle \psi |}{\partial t} | k \rangle \langle k | \psi \rangle + \langle \psi | k \rangle \langle k | \frac{\partial | \psi \rangle}{\partial t} \right) \end{aligned}$$

Usando a equação de Schrödinger dependente do tempo, e introduzindo $\mathcal{H}_c = H_c + \tau_1 + \tau_2$ o Hamiltoniano somente com os elementos que levam a funções de onda dentro da região espalhadora, temos:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{i}{\hbar} \sum_k \left(\langle \psi | \mathcal{H}_c | k \rangle \underbrace{\langle k | \psi \rangle}_{|\psi_c\rangle} - \underbrace{\langle \psi | k \rangle}_{\langle \psi_c |} \langle k | \mathcal{H}_c | \psi \rangle \right) = \\ &= \frac{i}{\hbar} (\langle \psi | \mathcal{H}_c | \psi_c \rangle - \langle \psi_c | \mathcal{H}_c | \psi \rangle) = \\ &= \frac{i}{\hbar} (\langle \psi | H_c + \tau_1^\dagger + \tau_2^\dagger | \psi_c \rangle - \langle \psi_c | H_c + \tau_1 + \tau_2 | \psi \rangle) = \\ &= \underbrace{\frac{i}{\hbar} (\langle \psi_1 | \tau_1^\dagger | \psi_c \rangle - \langle \psi_c | \tau_1 | \psi_1 \rangle)}_{-i_1/e} + \underbrace{\frac{i}{\hbar} (\langle \psi_2 | \tau_2^\dagger | \psi_c \rangle - \langle \psi_c | \tau_2 | \psi_2 \rangle)}_{-i_2/e} \end{aligned} \quad (3.2.27)$$

Em 3.2.27, $-i_1/e$ é a densidade de corrente no canal devida ao contato 1 e $-i_2/e$ devida ao contato 2. Dessa maneira, a expressão para a corrente numa determinada energia fica:

$$i_j = \frac{-ie}{\hbar} (\langle \psi_j | \tau_j^\dagger | \psi_c \rangle - \langle \psi_c | \tau_j | \psi_j \rangle) \quad (3.2.28)$$

Para chegar na forma final da corrente, é necessário expressar as componentes de i_j em função de $|\psi_{1,n}\rangle$ e posteriormente somente em termos das matrizes G e Γ já definidas. Para isso, só é preciso usar as Equações 3.2.21, 3.2.20 e 3.2.19. A expressão para a corrente no canal, vinda do contato 1 e acoplada ao contato 2 por τ_2 é:

$$\begin{aligned}
i_2 &= \frac{-ie}{\hbar} (\langle \psi_2 | \tau_2^\dagger | \psi_c \rangle - \langle \psi_c | \tau_2 | \psi_2 \rangle) = \\
&= \frac{-ie}{\hbar} (\langle \psi_{1,n} | \tau_1^\dagger G_{cc}^\dagger \tau_2 g_2^\dagger \tau_2^\dagger G_{cc} \tau_1 | \psi_{1,n} \rangle - \langle \psi_{1,n} | \tau_1^\dagger G_{cc}^\dagger \tau_2 g_2 \tau_2^\dagger G_{cc} \tau_1 | \psi_{1,n} \rangle) = \\
&= \frac{-ie}{\hbar} \langle \psi_{1,n} | \tau_1^\dagger G_{cc}^\dagger \tau_2 (g_2^\dagger - g_2) \tau_2^\dagger G_{cc} \tau_1 | \psi_{1,n} \rangle = \\
&= \frac{e}{\hbar} \langle \psi_{1,n} | \tau_1^\dagger G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \tau_1 | \psi_{1,n} \rangle
\end{aligned} \tag{3.2.29}$$

Integrando sobre a energia, somando sobre todos os modos n , considerando a degenerescência de spin e notando que os níveis são preenchidos pelo reservatório do contato 1 (ou seja, obedecem f_1) a expressão para I_2 fica:

$$\begin{aligned}
I_2 &= \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) \sum_n D(E) \langle \psi_{1,n} | \tau_1^\dagger G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \tau_1 | \psi_{1,n} \rangle = \\
&= \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) \sum_{m,n} D(E) \langle \psi_{1,n} | \tau_1^\dagger | m \rangle \langle m | G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \tau_1 | \psi_{1,n} \rangle = \\
&= \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) \sum_m \langle m | G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \tau_1 \underbrace{\sum_n D(E) | \psi_{1,n} \rangle \langle \psi_{1,n} | \tau_1^\dagger | m \rangle}_{a_1/2\pi} = \\
&= \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) \sum_m \langle m | G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \tau_1 a_1 \tau_1^\dagger | m \rangle = \\
&= \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) \text{Tr} (G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \Gamma_1)
\end{aligned} \tag{3.2.30}$$

onde a_1 é a função espectral do contato 1 isolado.

O cálculo para I_1 é análogo, com o sinal invertido. A fórmula para a corrente total, conhecida também como fórmula de Landauer tem, portanto, a seguinte expressão:

$$I = \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE (f(E, \mu_1) - f(E, \mu_2)) \text{Tr} (G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \Gamma_1) = \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE (f(E, \mu_1) - f(E, \mu_2)) T(E) \tag{3.2.31}$$

na qual $T(E)$ é chamada a função de transmissão ou transmitância. Fisicamente, podemos pen-

sar na função de transmissão como uma medida da permeabilidade do canal ao fluxo de elétrons com energia E vindos dos contatos. A transmitância é diretamente proporcional à condutância do sistema.

Costuma-se medir a transmitância em unidades de G_0 , dado por:

$$G_0 = \frac{2e^2}{h} = (51.6 \text{ k}\Omega)^{-1} \quad (3.2.32)$$

Cada modo, ou sub-banda pode transmitir até $1G_0$ sendo interessante notar que no caso dos nanotubos metálicos usados nesse trabalho a máxima condutância na região próxima ao nível de Fermi será $2G_0$ já que existem somente duas bandas nessa região.

Capítulo 4

Programas usados no trabalho

4.1 SIESTA

O SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms*) [2] é um programa implementado para fazer cálculos de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular *ab initio* de moléculas e sólidos, usando DFT [3, 4]. Ele é escrito em FORTRAN90.

Os cálculos desse trabalho foram todos feitos usando a aproximação de Perdew-Burke-Ernzerhof GGA (PBE) [5, 49]. O programa usa o método do Gradiente Conjugado [50] para minimizar a energia com relação à posição dos núcleos.

O código SIESTA usa condições periódicas de contorno e um conjunto de bases numéricas e localizadas. Desta forma, os orbitais de Kohn-Sham são escritos como combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO).

Um dos motivos para a utilização desse programa, ao invés de um que fizesse uso de ondas planas é que o programa implementado para calcular o transporte de cargas, mais detalhado na seção 4.2, foi feito usando-o como base.

O fato do programa usar bases localizadas também é uma vantagem para sistemas onde é necessário um grande espaço “vazio” para que não haja interações não-físicas devido às repetições periódicas do sistema em algumas direções. Por outro lado, o uso de bases localizadas, centradas nos átomos, faz com que apareça uma complicação para calcular as energias de ligação. Isso acontece porque o conjunto de bases não é completo. Assim, no caso do sistema composto AB ,

constituído das partes A e B , cada parte pode ser expandida em uma base maior, do sistema todo.

É necessário, então, introduzir uma correção quando as energias de ligação são calculadas. Esse é o chamado “erro de superposição de bases” (BSSE) [51]. Essa correção, apesar de ser simplesmente um artefato da utilização de um conjunto de bases finito, se não considerada, leva a valores de energia de ligação superestimados.

A correção é feita da seguinte maneira:

$$E_b(AB) = \left(E_{AB}^{AB}(AB) - E_{A_0}^A(A) - E_{B_0}^B(B) \right) + \delta_{AB}^{BSSE} \quad (4.1.1)$$

$$\delta_{AB}^{BSSE} = \left(E_{AB}^A(A) - E_{AB}^{AB}(A) \right) + \left(E_{AB}^B(B) - E_{AB}^{AB}(B) \right) \quad (4.1.2)$$

Nessas expressões, $E_Y^X(Z)$ é definido como a energia do sub-sistema Z na geometria Y no conjunto de bases X . A_0 e B_0 correspondem às partes A e B individualmente relaxadas.

O SIESTA usa pseudopotenciais de norma conservada [52] para descrever a interação entre os elétrons e valência e o caroço iônico. Os pseudopotenciais visam substituir o potencial nuclear mais os elétrons de caroço por um potencial efetivo mais suave, de forma que as autofunções dos átomos sejam também suaves na região do caroço e voltem a ser iguais às funções de onda atômicas acima de um certo raio de corte r_C . Além disso, a derivada logaritmica das funções de onda pseudo e reais e suas primeiras derivadas da energia concordam acima de r_C , o que garante uma maior transferência dos pseudopotenciais. Os pseudopotenciais usados nesse trabalho foram feitos a partir da parametrização de Troullier - Martins [53] com correções relativísticas.

Todos os cálculos, exceto onde explicitado, foram feitos usando um conjunto de funções de base duplo- ζ polarizadas (DZP) [2, 54]. Essa base tem dois orbitais para cada momento angular da camada de valência, nos quais a dependencia radial é que apresenta uma diferença. Além disso, ela tem mais um orbital de polarização, com momento angular $l_{max} + 1$, onde l_{max} é o maior momento angular da camada de valência do átomo.

No código SIESTA, o raio de corte da função de base é determinado por um parâmetro chamado *energy-shift*. Esse é o aumento de energia sofrido pelo orbital quando confinado. O valor desse parâmetro usado nos cálculos desse trabalho foi 0.03 eV.

Para os cálculos de otimização de geometria a quantidade de pontos $\mathbf{k}$ utilizados variou de acordo com o sistema, e será explicitada em cada um dos cálculos mencionados. Foi permitida a relaxação dos átomos não rígidos até que as forças fossem menores que $0.03 \text{ eV}/\text{\AA}$ (testes para $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$ foram feitos e nenhuma mudança significativa foi observada) para todos os sistemas. A separação entre os pontos da malha no espaço real foi associada a uma energia de $\hbar^2 \mathbf{G}^2 / (2m) = 200 \text{ Ry}$. Todas as simulações foram feitas a $T = 0 \text{ K}$.

4.2 TRANSAMPA

Esse programa, como já foi mencionado no Capítulo 3, utiliza o formalismo de funções de Green para tratar o problema de um sistema fora do equilíbrio. A teoria DFT é usada como uma teoria de campo médio, já que se consideram os auto-valores e as auto-funções Kohn-Sham como se fossem as funções de onda e auto-valores reais do sistema.

A geometria usada no cálculo consiste de dois eletrodos conectados à direita e à esquerda de uma (nano) região na qual se deseja estudar as propriedades de transporte, como está ilustrado na Figura 4.1.

Figura 4.1: Geometria usada no cálculo de transporte, mostrando, em vermelho, os contatos.

A região espalhadora deve ter camadas suficientes do sistema puro (configuração de *bulk*) para que a blindagem da perturbação causada pelo defeito ocorra ainda dentro dessa região e não chegue aos eletrodos. Isso quer dizer que os elementos da matriz hamiltoniana e da densidade de carga terão os valores de *bulk* logo antes de começar o eletrodo.

O procedimento de cálculo é dividido em duas partes. A primeira é o cálculo do eletrodo, o qual consiste de um cálculo usando aproximação de super-célula com condições periódicas de contorno na geometria de “bulk”, tendo como objetivo o cálculo da sua auto-energia após a obtenção da matriz densidade convergida. A segunda é o cálculo da região espalhadora, onde é calculada a matriz densidade dessa região de maneira auto-consistente e onde é calculada a transmitância do sistema. Para mais detalhes ver a referência [6].

Capítulo 5

Resultados

5.1 Estudo do defeito de três nitrogênios

O primeiro estudo feito nesse projeto foi a otimização do parâmetro de rede para um nanotubo (5,5). A escolha desse tubo foi feita pois ele foi o sistema modelo utilizado pelos experimentais [1], fornecendo assim uma boa base de comparação. Para determinar o parâmetro de rede ótimo, foram feitos cálculos no programa SIESTA, para uma célula unitária do tubo (20 átomos) e diversos parâmetros de rede. Foi então feito um gráfico (Figura 5.1) da energia total do sistema pelo parâmetro de rede e uma parábola foi ajustada aos pontos.

O comprimento da ligação C-C = $1.436 \text{ \AA}$ é 1% maior que o encontrado através de espectroscopia Raman, de $1.42 \text{ \AA}$ [55]. O valor do parâmetro de rede encontrado, que minimiza a energia do sistema, foi $2.494 \text{ \AA}$. O valor encontrado experimentalmente [55] para esse parâmetro é de $2.46 \text{ \AA}$, o que significa que o valor encontrado está superestimado em apenas 2%. Cálculos usando a aproximação GGA geralmente produzem um pequeno aumento nesses parâmetros.

Começou, então, o estudo para a otimização da estrutura do defeito proposta pelos experimentais, já apresentado nas Figuras 2.2 e 2.4. Foi feito novamente um cálculo de energia total usando o método do Gradiente Conjugado e a aproximação GGA para o sistema. Foram usadas 7 repetições da célula unitária do nanotubo (5,5) (140 átomos, que correspondem a um tamanho de aproximadamente $17.5 \text{ \AA}$) e foram considerados 3 pontos $\mathbf{k}$ na direção do eixo do tubo, equanto nas outras duas

Figura 5.1: Otimização do parâmetro de rede ($a_{(8,0)} = 2.494 \text{ Å}$) para o nanotubo (5,5).

considerou-se somente um ponto. Com o intuito de posteriormente facilitar o acoplamento com os eletrodos no cálculo de transporte, 2 células unitárias do tubo foram mantidas fixas. O aumento da energia total do sistema devido a esse vínculo, foi menor que 1%.

A geometria encontrada está ilustrada na Figura 5.2 e os comprimentos de ligação estão apresentados na Tabela 5.1. Em todas as figuras desse trabalho, usaremos a convenção que as esferas de cor cinza representam átomos de carbono, as de cor azul, átomos de nitrogênio e as de cor branca, átomos de hidrogênio.

Figura 5.2: Estrutura otimizada do defeito de 3 nitrogênios no nanotubo (5,5).

As distâncias C-N no tubo (ver Tabela 5.1) são muito próximas da calculada teoricamente para a

Átomos	Comprimento (Å)	Átomos	Comprimento (Å)
1-2	1.35	7-8	1.35
1-3	1.35	5-6	1.34
4-5	1.35	8-9	1.34

Tabela 5.1: Comprimentos de ligação entre os átomos do defeito da estrutura apresentada na Figura 5.2.

piridina (C_5H_5N) que foi de $C-N = 1.348\text{Å}$, como mostrado na Figura 5.3. Esse valor da ligação na piridina é compatível com o valor experimental de $C-N = 1.346\text{Å}$ [56]. Além desse fato, nota-se que o nitrogênio 1 caminha para uma geometria de modo a suavizar a curvatura do tubo, aproximando-se mais da geometria planar da piridina.

Figura 5.3: Molécula de piridina. Comprimentos de ligação: $1-2 = 1-3 = 1.348\text{ Å}$

Na densidade de estados desse sistema, apresentada na Figura 5.4, a presença dos três picos bastante pronunciados, entre 0.5 e 1.0 eV abaixo do nível de Fermi, é a maior diferença que se nota entre a densidade de estados do nanotubo dopado e a do tubo ideal. Assim, esperava-se que os picos pronunciados da Figura 5.4 fossem devidos aos nitrogênios introduzidos no tubo, o que foi evidenciado no cálculo das densidades de carga associadas a cada pico. Elas estão ilustradas nas Figuras 5.5 (a), (b) e (c). As estruturas que aparecem ao redor do nível de Fermi na Figura 5.4 serão discutidas mais adiante.

A Figura 5.6 mostra a diferença entre as densidades de carga de valência do nanotubo puro e do nanotubo com o defeito. Ela mostra que a mudança na densidade de cargas é bastante localizada em torno do defeito.

Na sequência de nossas investigações, fizemos um cálculo de transporte de cargas para esse

Figura 5.4: Comparação entre a densidade de estados do nanotubo com defeito e do tubo puro. A energia de Fermi está em $E = 0$ eV.

Figura 5.5: Densidades de carga associadas aos três picos na densidade de estados da Figura 5.4: (a) em vermelho, do pico correspondente a $E = -1.00$ eV; (b) em amarelo, do pico correspondente a $E = -0.75$ eV; (c) em azul, do pico correspondente a $E = -0.5$ eV em relação ao nível de Fermi. Estão mostradas isosuperfícies de 0.001 e/Bohr^3 .

Figura 5.6: Diferença entre as densidades de cargas de valência do nanotubo puro e do nanotubo com defeito. Em roxo, valores positivos, em rosa, valores negativos.

sistema, usando o programa implementado no grupo, baseado no código SIESTA, já mencionado no capítulo 4. A transmitância, ilustrada na Figura 5.7, mostra que o defeito altera significativamente as propriedades de transporte do sistema, lembrando que a transmitância do nanotubo (5,5) puro nessa faixa de energia seria uma linha em $2G_0$ ¹.

Figura 5.7: Transmitância do tubo com três nitrogênios e densidade de estados calculada via funções de Green.

Na Figura 5.7 estão também ilustradas a densidade de estados total do sistema, a densidade de estados projetada (PDOS) em cada um dos três nitrogênios e a transmitância por canal² onde se nota

¹Ver Capítulo 3 e Apêndice A.

²Cada canal é uma sub-banda, como explicado no Apêndice A.

que os canais são afetados de maneiras distintas. Esses cálculos foram feitos através do programa TRANSAMPA [6]. Na DOS da Figura 5.7, se comparada à Figura 5.4, existem duas diferenças.

A primeira é a inexistência de estruturas próximas ao nível de Fermi nesse cálculo, ao contrário daquele feito usando condições periódicas de contorno. O motivo para isso é que o sistema periódico faz aparecer um potencial devido à repetição/interação dos defeitos. Essa periodicidade artificial leva ao aparecimento de *gaps* de energia que resultam em picos e vales na densidade de estados. Testes com sistemas maiores (com maior número de células unitárias) devem mostrar uma redução dessas estruturas.

A segunda, é a posição dos picos em relação ao nível de Fermi. A alteração na posição dos picos ocorre, pois o cálculo de transporte é feito com base DZ enquanto o cálculo da otimização da geometria é feito com base DZP. O cálculo das transmitâncias com base DZP é muito demorado computacionalmente, e foram feitos testes, que serão mostrados na Figura 5.13 mais adiante, que mostram que os valores próximos ao nível de Fermi não se alteram significativamente com a mudança das bases. O importante é que a mudança de bases não causa simplesmente uma translação das estruturas na curva de transmitância, mas sim uma distorção em certos pontos da densidade de estados.

Passou-se então ao estudo da amônia ligada ao defeito tipo piridina no tubo. No cálculo da geometria, quando a molécula de amônia é colocada sobre um dos nitrogênios do defeito, ela naturalmente se dissocia e um dos hidrogênios se liga a outro nitrogênio do defeito. Esse processo ocorre, portanto, sem barreira de energia. A estrutura encontrada está esquematizada na Figura 5.8 e os comprimentos de ligação estão apresentados na Tabela 5.2.

Átomos	Comprimento (Å)	Átomos	Comprimento (Å)
1-2	1.03	7-8	1.36
1-3	1.03	7-9	1.36
1-4	1.42	10-11	1.38
4-5	1.39	10-12	1.38
4-6	1.39	10-13	1.06

Tabela 5.2: Comprimentos de ligação entre os átomos do defeito da estrutura apresentada na Figura 5.8.

A geometria encontrada nesse cálculo é muito similar à apresentada no artigo [1], já mostrada

Figura 5.8: Geometria otimizada da amônia ligada ao defeito da vacância rodeada por três nitrogênios. Energia de ligação: $E_b = -0.26$ eV

na Figura 2.4.

A energia de ligação desse sistema, definida como

$$E_b = E(\text{tubo} + \text{defeito}) + E(\text{NH}_3) - E(\text{tubo} + \text{defeito} + \text{NH}_3) \quad (5.1.1)$$

foi calculada utilizando o programa VASP [57, 58] e o valor encontrado foi de $E_b = -0.26$ eV. Esse programa se diferencia do SIESTA principalmente por usar ondas planas ao invés de bases localizadas para expandir os orbitais Kohn-Sham. Isso faz com que não apareçam os erros de superposição de base, discutidos no Capítulo 4. Foram feitas diversas tentativas para calcular essa energia tentando levar em conta o erro de superposição de base mas nenhuma foi bem sucedida, já que se trata

de um valor muito pequeno e o cálculo tem que ser feito em etapas, já que a molécula se dissocia. Não se entrará em detalhes sobre o programa VASP nesse trabalho pois ele foi usado unicamente para estimar essas energias. O parâmetro de rede para o nanotubo já havia sido otimizado no VASP por outros alunos do grupo. Finalmente, todas as geometrias foram novamente otimizadas no VASP partindo das geometrias obtidas no SIESTA e nenhuma alteração relevante foi observada.

A energia de ligação negativa indica que a ligação da amônia no defeito com a sua posterior dissociação forma um processo exotérmico. Isso é muito interessante por se poder usar um sítio desse tipo como um catalizador da dissociação da molécula de amônia.

A densidade de estados desse sistema foi também comparada às densidades do tubo com o defeito de nitrogênios e do tubo puro. O cálculo de transporte nesse sistema foi feito usando a geometria explicada no Capítulo 4, tendo sete repetições da célula unitária na região espalhadora e três repetições em cada eletrodo. Esses resultados estão ilustrados nas Figuras 5.9, 5.10 e 5.11.

Figura 5.9: Comparação entre a densidade de estados do nanotubo com a amônia ligada ao defeito, do nanotubo com o defeito e do tubo puro. A energia de Fermi está em $E = 0$ eV.

Pela Figura 5.9, percebe-se que a ligação da amônia no defeito de nitrogênios faz com que as estruturas (picos) atribuídas aos nitrogênios movam-se para longe do nível de Fermi. Na Figura 5.10, onde está ilustrada a densidade de estados projetada nos nitrogênios normalizadas pelo número

Figura 5.10: Em preto, densidade de estados total do sistema e em azul, vermelho e laranja, as densidades de estado projetadas em cada um dos nitrogênios do defeito.

de estados, percebe-se que os estados atribuídos a eles se afastam do nível de Fermi e localizam de maneira mais pronunciada em torno de 3 eV abaixo dele, sendo que a principal contribuição para esse pico é dada pelo nitrogênio não ligado. Os nitrogênios ligados apresentam uma certa concentração de estados entre 0.5 e 1 eV acima do nível de Fermi.

Na Figura 5.11 observamos uma grande mudança de comportamento na transmitância se comparada à Figura 5.7. As ressonâncias pronunciadas somem, dando lugar a uma nova ressonância, mais larga, em torno de 1.0 eV, que podem ser atribuídas aos estados dos nitrogênios ligados à molécula que já foram mencionados na Figura 5.10. A densidade de estados proveniente do cálculo de transporte se mostra novamente sem estruturas ao redor do nível de Fermi e as curvas de transmitância por canal mostram que um dos canais praticamente não é afetado.

Na Figura 5.12, onde comparamos a transmitância do tubo com e sem amônia, nota-se imediatamente que a presença da amônia aumenta a transmitância no tubo no nível de Fermi, de 1.4 G_0 para 1.9 G_0 . O aumento da transmitância se reflete numa diminuição da resistência. Esse resultado é contrário ao que o grupo experimental [1] obteve.

O teste entre o uso das bases DZ e DZP (já mencionado anteriormente) para o cálculo do trans-

Figura 5.11: Transmitância do tubo com 3N+NH₃, e densidade de estados calculada via funções de Green.

Figura 5.12: Comparação entre as transmitâncias do nanotubo com o defeito de três nitrogênios e o nanotubo com o defeito e a molécula de amônia ligada.

porte está ilustrado na Figura 5.13, onde se vê claramente que próximo ao nível de Fermi, as conclusões são as mesmas.

Tendo esse resultado em vista, foi necessário iniciar uma busca por novas estruturas que pudessem explicar a observação experimental, que indica um aumento da resistência do tubo quando exposto à amônia.

Figura 5.13: Comparação entre as transmitâncias calculadas com as bases DZ e DZP para o nanotubo dopado com e sem a molécula de amônia ligada, evidenciando comportamento contrário ao medido pelo grupo experimental.

5.2 Novas possibilidades de defeitos

5.2.1 Dissociação da molécula de amônia

Uma primeira idéia foi que a amônia, ou partes dela, poderiam se ligar em outras partes do tubo, que não no defeito.

O primeiro estudo foi a amônia ligando no próprio tubo, em diversas posições ³. O cálculo, no entanto, mostrou que para todas as posições testadas a amônia ficaria muito distante do tubo (mais de 3.0 Å), não alterando as propriedades de transporte. A amônia interage com o tubo através de forças de Van der Waals [59], as quais não são bem descritas pelos funcionais de troca e correlação de primeiros princípios (tanto GGA quanto LDA), já que ela é uma força fraca e de longo alcance. Os cálculos com LDA, no entanto, subestimam essas distâncias de ligação enquanto os cálculos GGA as superestimam. Ainda assim, os cálculos usando LDA para a amônia no tubo puro foram feitos nas Referências [36] e [60] e as distâncias de ligação ficam entre 2.9 e 3.0 Å, valores esses que ainda não alteram significativamente a curva de transporte.

Foram feitos, então, cálculos do átomo de hidrogênio e dos íons NH e NH₂ ligando ao tubo, pensando na hipótese da dissociação da amônia. Os cálculos desses radicais, que são sistemas de camada aberta, foram feitos com polarização de spin.

A configuração de energia mais baixa do hidrogênio adsorvido no tubo foi obtida quando ele está sobre um dos carbonos, como ilustrado na Figura 5.14. A energia de ligação (Equação 4.1.2), com cálculos de correção de base, é de $E_b = -1.6$ eV. Esse valor é compatível com cálculos teóricos usando a aproximação GGA encontrados na literatura (Referência [61]). O cálculo da estrutura foi feito com três pontos **k** na direção do eixo do tubo e um nas outras direções. O tamanho do sistema corresponde a cinco repetições da célula unitária do tubo (5,5) (100 átomos), que é um tamanho menor do que vinha sendo usado nos cálculos anteriores. Isso foi feito porque a perturbação gerada pelo átomo de hidrogênio é pequena e também porque foram investigadas várias possíveis posições para o ele adsorvido no tubo e a diminuição do número de átomos aumenta a rapidez do cálculo.

Para o NH, a configuração de energia mais baixa está ilustrada na Figura 5.15. A energia de

³Tentamos a ligação da molécula pelo seu nitrogênio e pelos seus hidrogênios, sobre átomos de carbono, no meio dos hexágonos e sobre ligações C-C no tubo.

Figura 5.14: Geometria otimizada do hidrogênio ligado ao tubo. $E_b = -1.6$ eV.

Átomos	Comprimento (Å)	Átomos	Comprimento (Å)
1-2	1.13	2-4	1.52
2-3	1.52	2-5	1.54

Tabela 5.3: Comprimentos de ligação do átomo de hidrogênio no tubo, mostrado na Figura 5.14.

ligação (dada pela Equação 4.1.2) é de $E_b = -1.7$ eV. Nesse cálculo e também no que foi feito para o íon NH_2 , foram considerados três pontos $\mathbf{k}$ na direção do eixo do tubo e um nas outras direções. O tamanho do sistema corresponde a sete repetições da célula unitária do tubo (140 átomos) e duas células unitárias foram mantidas fixas, com o mesmo intuito de se calcular o transporte pelos sistemas posteriormente.

Figura 5.15: Geometria otimizada do NH ligado ao tubo. $E_b = -1.7$ eV.

Átomos	Comprimento (Å)	Átomos	Comprimento (Å)
1-2	1.03	4-5	1.51
2-4	1.50	4-6	1.50
2-3	1.50	3-8	1.51
3-4	1.56	3-7	1.50

Tabela 5.4: Comprimentos de ligação dos átomos do íon NH adsorvido no tubo, mostrado na Figura 5.15.

Por último, foi obtida a configuração de energia mais baixa para o íon NH_2 ligando-se ao tubo sem defeitos ou impurezas. A geometria encontrada está ilustrada na Figura 5.16.

A energia de ligação do NH_2 encontrada foi de $E_b = -1.6$ eV. Os valores das energias de ligação

(a)

(b)

Figura 5.16: Geometria otimizada do NH_2 ligado ao tubo. Distâncias: 1-2 = 1.48Å, 2-4 = 1.03Å, 2-3 = 1.03Å. $E_b = -1.6$ eV.

Átomos	Comprimento (Å)	Átomos	Comprimento (Å)
1-2	1.48	2-3	1.03
2-4	1.03		

Tabela 5.5: Comprimentos de ligação dos átomos do íon NH_2 adsorvido no tubo, mostrado na Figura 5.16.

anteriormente encontrados para o NH e o H foram, respectivamente, -1.7 eV e -1.6 eV. O processo de dissociação da amônia tem as seguintes energias:

$$E = 4.8 \text{ eV}^4$$

$$E = 5.4 \text{ eV}^5$$

Nota-se, por essas energias, que o processo de dissociação da amônia e posterior ligação ao tubo é endotérmico.

O cálculo da transmitância para o hidrogênio e o NH_2 ligados ao tubo foi realizado, novamente com sete repetições da célula unitária na região espalhadora e três em cada eletrodo e está mostrado na Figura 5.17.

Figura 5.17: Transmitâncias do hidrogênio e do NH ligado ao tubo. A transmitância do tubo puro seria uma linha reta em $2.0 G_0$.

Embora seja observado que o hidrogênio e o íon NH provoquem uma diminuição na transmitância do tubo se comparados ao tubo puro, o processo de dissociação da amônia não deve acontecer espontaneamente, já que o processo é endotérmico, o que dificulta a existência de sistemas como este numa amostra de tubos expostos a um gás de amônia. Por essa razão, o cálculo do transporte para o sistema do nanotubo com o íon NH_2 não foi concluído.

Até esse momento, estávamos utilizando a hipótese de que o defeito de nitrogênios no nanotubo era aquele proposto por Terrones *et al.* nas referências [1, 63]. Entretanto, decidimos examinar se essa hipótese era correta e demos início a uma investigação sistemática para encontrar as estruturas de CN_x energeticamente mais estáveis.

⁴Esse valor corresponde tanto ao valor experimental [62] quanto ao teórico calculado com o programa SIESTA.

⁵Valor experimental [62].

5.2.2 Nanotubos dopados com nitrogênio

A motivação para esse novo estudo foi que nanotubos de carbono dopados com nitrogênio, em geral, foram estudados por muitos autores [40, 63–74] sendo que diferentes geometrias foram propostas. No entanto, nenhum estudo sistemático dessas geometrias foi feito. O objetivo foi, portanto, fazer esse estudo para que fossem encontradas as geometrias com defeitos de menor energia de formação, que seriam, por essa razão, as mais abundantes numa amostra.

Nós continuamos o estudo com o nanotubo *armchair* (5,5) e depois fizemos comparações com o nanotubo *zigzag* (8,0) para verificar a influência da quiralidade do tubo nas energias de formação. Também foram feitas comparações com a folha de grafeno, já que os nanotubos estudados têm um diâmetro pequeno e o grafeno pode ser colocado como o limite de diâmetro infinito.

Foram usados diferentes números de repetições da célula unitária, dependendo do sistema estudado, tendo sido sete para o tubo (5,5) (140 átomos), cinco para o tubo (8,0) (160 átomos) e (9x9) para a folha de grafeno (162 átomos). No caso dos nanotubos, novamente foram usados 3 pontos **k** na direção do eixo do tubo e 1 nas duas outras direções. No caso do grafeno foram usados 4 pontos **k** nas direções paralelas ao plano da folha e um na direção perpendicular. Todos os átomos da super-célula foram relaxados para os sistemas ideais para que fossem achados os parâmetros de rede, como já foi mostrado na Figura 5.1 para o tubo (5,5). O mesmo estudo para o tubo (8,0) está mostrado na Figura 5.18, sendo que o valor encontrado foi de 4.326 Å, fornecendo um tamanho do tubo na supercélula de aproximadamente 21.6 Å. O parâmetro de rede do grafeno já havia sido otimizado no programa SIESTA por outro aluno do grupo, também usando a aproximação GGA e os parâmetros mencionados acima. O seu valor é 2.470 Å fornecendo um tamanho lateral da folha de grafeno na supercélula de aproximadamente 22.2Å.

Ao estudar os defeitos de nitrogênio nesses tubos, uma célula unitária do sistema foi mantida fixa. Isso foi feito primeiro porque estávamos interessados no limite de defeitos isolados e esse vínculo minimiza a interação elástica entre eles e segundo porque pensando numa posterior conta de transporte de carga, isso facilita a colocação dos eletrodos, que foram mencionados na Seção 4.2. Essa escolha não afetou de maneira significativa as energias de formação dos defeitos, já que quando as estruturas foram calculadas sem esse vínculo, não houve uma mudança maior que 0.1eV

Figura 5.18: Parâmetro de rede otimizado ($a_{(8,0)} = 4.326\text{\AA}$) para o nanotubo (8, 0).

nessas energias.

A razão para calcular energias de formação é que elas são quantidades que possibilitam uma comparação entre sistemas que possuem diferentes números de átomos. Elas foram calculadas segundo a Equação 5.2.2.

$$E_{form} = E_{sys}^{tot} + n_C \mu_C - E_{p-sys}^{tot} - n_N \mu_N, \quad (5.2.2)$$

onde, E_{sys}^{tot} é a energia total do sistema dopado com nitrogênio, E_{p-sys}^{tot} é a energia total do sistema ideal, μ_C e μ_N são os potenciais químicos do carbono e do nitrogênio, respectivamente, n_C o número de átomos de carbono retirados do sistema e n_N o número de nitrogênios inseridos no sistema.

O potencial químico do carbono foi tomado como o da folha de grafeno, calculado como na Equação 5.2.3,

$$\mu_C = \frac{E_{p-graf}^{tot}}{N_C}, \quad (5.2.3)$$

onde N_C é o número de carbonos na super-célula (nesse caso $N_C = 162$). Se os nanotubos de carbono

tivessem sido usados como a fonte de átomos de carbono, o potencial químico seria aproximadamente 0.2eV mais alto, o que não mudaria nossas conclusões.

Para os átomos de nitrogênio, foram considerados vários possíveis reservatórios, começando com o N_2 , que tem a energia de ligação mais alta para o nitrogênio e portanto o menor potencial químico. Com o objetivo de verificar se os valores de μ_N considerados eram realistas, seu valor foi calculado na molécula de amônia e na de piridina. O cálculo foi feito tomando a diferença entre a energia total da molécula e a soma dos potenciais químicos de seus átomos. Consideramos o potencial químico do hidrogênio como sendo a energia da molécula de H_2 dividida por 2 e μ_C o potencial químico do carbono no grafeno. Os valores de μ_N encontrados foram de 1.2eV e 0.9eV acima do seu potencial químico no N_2 , respectivamente. As moléculas usadas nos experimentos [64, 65] como fonte de átomos de nitrogênio são bastante complexas e apesar de não ter sido calculado esse potencial químico para elas, ele deve apresentar valores ainda maiores dos que foram calculados.

Foram estudados quinze diferentes defeitos no nanotubo (5,5), mostrados na Figura 5.19. As energias de formação de cada um deles está colocada na Tabela 5.6.

Estrutura	E_{form} (eV)	Estrutura	E_{form} (eV)
a)	0.51	i)	3.99
b)	3.96	j)	3.52
c)	3.37	k)	4.16
d)	1.25	l)	2.51
e)	1.19	m)	1.56
f)	1.42	n)	2.03
g)	2.14	o)	1.37
h)	3.38		

Tabela 5.6: Energias de formação de cada um dos defeitos apresentados na Figura 5.19 para $\mu_N = \mu_N(N_2)$.

Para cada família de defeitos estudada, ou seja, defeitos de 1, 2, 3 ou 4 nitrogênios, com ou sem vacâncias, foram graficadas as energias de formação das configurações mais estáveis variando o potencial químico do nitrogênio (Figura 5.20).

Pela Figura 5.20, percebemos que os defeitos com mais baixa energia de formação correspondem à estrutura **a**, para potenciais químicos baixos do nitrogênio, e às estruturas **m** e **o** para potenciais químicos mais altos. Nota-se também, que a estrutura proposta pelos experimentais e estudada

Figura 5.19: Geometrias finais relaxadas das 15 estruturas estudadas.

no início desse trabalho (estrutura **m**) não tem a mais baixa energia de formação para nenhum valor de μ_N , o que implica que ela não será tão abundante numa amostra quanto a estrutura de duas vacâncias rodeadas por quatro anéis de piridina (estrutura **o**).

Com a idéia de verificar se esse resultado não era válido somente para nanotubos (5,5), calculamos a energia de formação desses três defeitos (**a**, **o** e **m**) no nanotubo (8,0) e na folha de grafeno ⁶. A comparação das energias de formação nesses três sistemas é mostrada na Figura 5.21.

A ordem das energias de formação dos defeitos não muda nesses três sistemas. Nos nanotubos, a transição de maior estabilidade entre 1 nitrogênio substitucional e 4 nitrogênios com duas vacâncias (defeito 4N-divac) ocorre para potenciais químicos na faixa de 0.1 a 0.25 eV acima de $\mu_N(N_2)$. Essa condição é facilmente encontrada nos experimentos. No grafeno, embora a sequência de estabilidade não mude, essa transição acontece em um valor mais alto de μ_N , em torno de 0.6 eV. Isso indica que efeitos de curvatura tendem a favorecer a remoção de átomos de carbono e a

⁶Esses sistemas foram escolhidos pelos motivos já apresentados anteriormente.

Figura 5.20: Energia de formação dos defeitos no nanotubo (5,5) para vários potenciais químicos do nitrogênio. As moléculas no eixo horizontal representam o valor do potencial químico do nitrogênio em cada uma delas.

introdução de átomos de nitrogênio. É importante notar que a energia de formação do defeito 4N-divac é negativa para uma faixa significativa de valores de μ_N , indicando que é relativamente fácil incorporar nitrogênios nos tubos, sendo praticamente impossível prevenir sua inclusão.

A estrutura 4N-divac, proposta aqui como a mais abundante e estável numa amostra de nanotubos CN_x , está de acordo com os espectros de EELS e XPS obtidos por Terrones *et al.* [40, 63], que mostram picos relacionados a nitrogênios “piridinicos” e bi-coordenados. Outro trabalho que tem resultados experimentais muito semelhantes foi feito por Bulusheva *et al.* [66]. As eventuais diferenças entre os resultados teóricos e experimentais podem ser devidas à concentração dos defeitos, já que aqui trabalhamos com concentrações de nitrogênio de 2 a 3% e nos experimentos observam-se concentrações entre 1% e 10% [63, 66, 69]. É necessário, no entanto, obter resultados experimentais mais precisos, como espectros vibracionais, para que seja possível identificar claramente a estrutura desses defeitos de nitrogênio. Finalmente, devemos ressaltar que não é possível descartar a existência de estruturas mais complexas, contendo ainda mais nitrogênios, mas esse

Figura 5.21: Energia de formação dos defeitos mais estáveis em: (a) o nanotubo (8,0); (b) a folha de grafeno; (c) o nanotubo (5,5).

estudo está fora do âmbito dessa dissertação.

Tendo identificado os defeitos mais estáveis, eles foram então estudados com mais detalhes.

5.3 Estudo dos defeitos mais estáveis

As geometrias dos defeitos mais estáveis nos tubos e no grafeno, podem ser vistas com mais detalhes na Figura 5.22. A estrutura de três nitrogênios com vacância no nanotubo (5,5) foi omitida por já ter sido apresentada anteriormente. Nas Tabelas 5.7 a 5.14, estão mostrados os comprimentos de ligação dos átomos que fazem parte de cada um dos defeitos.

Átomos	Comprimento (Å)	Átomos	Comprimento (Å)
1-2	1.41	1-3	1.41
1-4	1.41		

Tabela 5.7: Comprimentos de ligação do defeito de 1N no nanotubo (5,5), mostrado na Figura 5.22 (a).

Átomos	Comprimento (Å)	Átomos	Comprimento (Å)	Átomos	Comprimento (Å)
1-6	1.33	9-4	1.36	11-3	1.33
1-7	1.37	5-6	1.52	3-12	1.37
7-8	1.47	4-10	1.34	12-13	1.47
8-9	1.49	10-11	1.52	13-14	1.49
14-2	1.36	2-5	1.34		

Tabela 5.8: Comprimentos de ligação do defeito de 4N no nanotubo (5,5), mostrado na Figura 5.22 (b).

Átomos	Comprimento (Å)	Átomos	Comprimento (Å)
1-2	1.40	1-3	1.43
1-4	1.43		

Tabela 5.9: Comprimentos de ligação do defeito de 1N no nanotubo (8,0), mostrado na Figura 5.22 (c).

Átomos	Comprimento (Å)	Átomos	Comprimento (Å)	Átomos	Comprimento (Å)
1-12	1.34	3-9	1.34	2-6	1.34
12-11	1.48	9-8	1.49	6-5	1.47
11-10	1.47	8-7	1.49	5-4	1.48
10-3	1.36	7-2	1.34	4-1	1.34

Tabela 5.10: Comprimentos de ligação do defeito de 3N no nanotubo (8,0), mostrado na Figura 5.22(d).

Átomos	Comprimento (Å)	Átomos	Comprimento (Å)	Átomos	Comprimento (Å)
1-14	1.36	11-10	1.51	7-2	1.36
14-13	1.49	10-4	1.35	2-6	1.35
13-12	1.49	4-9	1.36	6-5	1.51
12-3	1.36	9-8	1.49	5-1	1.35
3-11	1.35	8-7	1.49		

Tabela 5.11: Comprimentos de ligação do defeito de 4N no nanotubo (8,0), mostrado na Figura 5.22 (e).

Átomos	Comprimento (Å)	Átomos	Comprimento (Å)
1-2	1.40	1-3	1.40
1-4	1.40		

Tabela 5.12: Comprimentos de ligação do defeito de 1N no grafeno, mostrado na Figura 5.22 (f).

Átomos	Comprimento (Å)	Átomos	Comprimento (Å)	Átomos	Comprimento (Å)
2-9	1.33	3-6	1.33	1-12	1.33
9-8	1.45	6-5	1.45	12-11	1.45
8-7	1.45	5-4	1.45	11-10	1.45
7-3	1.33	4-1	1.33	10-2	1.33

Tabela 5.13: Comprimentos de ligação do defeito de 3N no grafeno, mostrado na Figura 5.22(g).

Átomos	Comprimento (Å)	Átomos	Comprimento (Å)	Átomos	Comprimento (Å)
1-14	1.35	11-10	1.49	7-2	1.35
14-13	1.46	10-3	1.32	2-6	1.32
13-12	1.46	3-9	1.35	6-5	1.49
12-4	1.35	9-8	1.46	5-1	1.32
4-11	1.32	8-7	1.46		

Tabela 5.14: Comprimentos de ligação do defeito de 4N grafeno, mostrado na Figura 5.22 (h).

Figura 5.22: Geometrias otimizadas dos defeitos mais estáveis nos diferentes sistemas estudados. O sistema na Figura 5.22(a) e (b) é o nanotubo (5,5), (c), (d) e (e), o nanotubo (8,0) e (f), (g) e (h) a folha de grafeno.

Na Figura 5.23, são apresentadas as densidades de estado (DOS) dos defeitos mais estáveis no nanotubo metálico (5,5) e no nanotubo semicondutor (8,0). O defeito 3N-vac introduz novos estados no meio do *gap* do nanotubo semicondutor, enquanto o nitrogênio substitucional introduz estados doadores próximos ao fundo da banda de condução, o que está de acordo com trabalhos anteriores [63, 69]. Por outro lado, o defeito 4N-divac não introduz estados novos dentro do *gap*.

Figura 5.23: Densidade de estados para os defeitos mais estáveis (1N, 3N+vac and 4N+divac) nos nanotubos. Nos gráficos referentes ao nanotubo (8,0), as densidades de estado estão alinhadas de acordo com o topo da banda de valência.

Para uma melhor caracterização dos níveis introduzidos pelos nitrogênios no tubo, imagens da densidade de carga de determinados picos de DOS são apresentados nas Figuras 5.24 para os nanotubos (5,5) e (8,0).

Na Figura 5.24 (5,5) (a) a ilustração corresponde aos picos não ocupados de DOS do defeito de 1 nitrogênio no nanotubo (5,5), localizado em 0.5 eV, que pode ser visto na Figura 5.23; na Figura 5.24 (5,5) (b) e (c), a densidade de carga corresponde aos picos ocupados e bastante proeminentes, situados em torno de -1.0 eV que também podem ser vistos na Figura 5.23, nos gráficos que cor-

Figura 5.24: Densidade de carga de determinados picos de DOS (ver texto) na região onde os estados de nitrogênio estão localizados, para o nanotubo (5,5) e (8,0). Os planos são tangentes ao tubo passando por um dos nitrogênios (marcados em mais escuro nas figuras). Nas Figuras (5,5) e (8,0) a estrutura (a) corresponde ao defeito de 1 nitrogênio, a estrutura (b) ao defeito de 3 nitrogênios com vacância e a estrutura (c) ao defeito de 4 nitrogênios e 2 vacâncias. As escalas são dadas em e^-/Bohr^3 .

respondem aos defeitos de três e quatro nitrogênios no nanotubo (5,5). Na Figura 5.24 (8,0), foi seguida a mesma ordem dos defeitos, mas agora no nanotubo (8,0). As partes (a), (b) e (c) dessa figura correspondem aos estados localizados em 0.5 eV, 0.25 eV e -0.5 eV, para os defeitos de um, três e quatro nitrogênios, respectivamente. Todos eles também podem ser observados na Figura 5.23.

Com o intuito de concluir se, de fato, os dois novos defeitos propostos (nitrogênio substitucional e 4N-divac) conseguiam explicar o aumento na resistência dos tubos quando expostos à amônia, foram feitos os cálculos dessa molécula ligando-se a esses defeitos do nanotubo (5,5).

No defeito de um nitrogênio, a molécula não se ligava ou tinha uma configuração final que ficava a mais de 3 Å do tubo. Desta forma, descartamos essa possibilidade como possível explicação para a variação da resistência do tubo.

No defeito de quatro nitrogênios, a amônia se liga, novamente apresentando uma dissociação sem barreira. A energia de ligação encontrada foi de -0.02eV , tendo sido calculada utilizando novamente o programa VASP, pelos mesmos motivos já apresentados anteriormente. Devido a essa dissociação sem barreira, esse defeito também pode ser considerado um possível catalisador para a quebra da amônia. Para se concluir isso, seria necessário fazer cálculos que permitissem saber se a retirada das partes da amônia do defeito não exigiria uma energia muito alta, mas essas contas não foram realizadas nesse trabalho. A geometria da molécula ligada ao defeito está mostrada na Figura 5.25 e os comprimentos de ligação na Tabela 5.15.

Figura 5.25: Geometria otimizada da amônia ligada ao defeito de quatro nitrogênios. $E_b = -0.02\text{ eV}$.

Átomos	Comprimento (Å)	Átomos	Comprimento (Å)
1-3	1.03	7-9	1.36
2-3	1.06	10-5	1.38
3-6	1.42	12-6	1.40
4-5	1.04	12-13	1.36
5-11	1.39	13-14	1.38
7-8	1.35		

Tabela 5.15: Comprimentos de ligação do defeito de 4 nitrogênios no nanotubo (5,5) com a amônia ligada, mostrado na Figura 5.25.

A comparação entre as densidades de estado do tubo puro, o tubo com quatro nitrogênios, e com a amônia ligada a ele está apresentada na Figura 5.26, onde podemos observar que o pico de estados pronunciado em -1.0 eV desaparece com a ligação da amônia.

A densidade de estados projetada nos nitrogênios para o sistema com e sem a amônia ligada (Figura 5.27 (a) e (b)) evidencia que os estados relacionados a eles se delocalizam após a ligação da amônia, aparecendo de maneira um pouco mais pronunciada entre 1.5 e 2.0 eV abaixo do nível de

Figura 5.26: Comparação da densidade de estados do tubo puro, o tubo com o defeito de quatro nitrogênios, e do tubo com a amônia ligada ao defeito

Fermi.

O cálculo de transporte de carga para esse sistema está mostrado na Figura 5.28. Ele foi feito com onze repetições da célula unitária na região espalhadora e três em cada eletrodo e a base utilizada foi a DZ. O aumento da região espalhadora em relação aos outros cálculos se deve ao fato que esse defeito é mais extenso e provoca uma maior perturbação no sistema, o que faz com que sejam necessárias mais células unitárias para “isolar” os eletrodos.

Dessa vez, a ligação da amônia ao defeito fez com que a transmitância do sistema diminuísse, o que implica um aumento na resistência, que, por sua vez, entra em acordo com o que havia sido observado experimentalmente [1]. A densidade de estados para os sistemas, calculadas através de funções de Green, sem condições periódicas de contorno estão apresentadas na Figura 5.29. As ressonâncias agudas em -0.5 eV da curva de transmitância do sistema sem a amônia são facilmente identificadas como os picos na sua densidade de estados. As ressonâncias mais largas nas curvas de transmitância próximas a 1 eV também podem ser relacionadas ao aumento da densidade de estados para ambos sistemas nessa energia.

Para verificar se o resultado era confiável, realizamos um teste utilizando a base DZP, mostrado

Figura 5.27: Densidade de estados projetada nos quatro nitrogênios do defeito antes (a) e após (b) a ligação da amônia, comparados com a densidade de estados total dos respectivos sistemas.

na Figura 5.30, onde podemos ver que o resultado continua o mesmo.

Esse resultado faz com que cheguemos à conclusão que devem haver defeitos desse tipo nas amostras e que eles, e não os defeitos de três nitrogênios, são os melhores candidatos para explicar as observações de aumento da resistência após a ligação da amônia. No entanto, por enquanto é quase impossível afirmar se de fato é esse processo que vem sendo observado, pois várias questões experimentais devem ser abordadas: o controle e a qualidade das amostras ainda não é ideal, não há como determinar se a corrente ocorre realmente ao longo do tubo ou se a amônia poderia estar interagindo com os eletrodos. Entretanto, esperamos que nossos resultados estimulem maiores investigações sobre esse sistema.

Figura 5.28: Transmitância do sistema antes (preto) e após (vermelho) a ligação da amônia.

Figura 5.29: Densidade de estados calculada via funções de Green para o defeito de 4 nitrogênios antes e após a ligação da amônia.

Figura 5.30: Transmitância do sistema antes e após a ligação da amônia, com as bases DZ e DZP.

Capítulo 6

Conclusões

Esse trabalho explorou o fato que na área da nanotecnologia, cálculos *ab initio* são uma importante ferramenta para auxiliar o entendimento dos experimentos que são feitos, já que permitem a reprodução de algumas das condições experimentais e a manipulação dos átomos de maneira bastante acurada.

Procuramos estudar, através do cálculo de energia total de sistemas, os processos de ligação e dissociação da amônia em defeitos de nitrogênios em nanotubos de carbono. Esse estudo levou a uma investigação sistemática para a determinação dos defeitos mais estáveis em nanotubos, os quais conseguimos identificar.

Os cálculos de transporte de carga pelos sistemas pôde ser usado para eliminar e propor possíveis explicações para o que foi medido nos experimentos, provando-se um instrumento de grande importância para trabalhos que pretendem estudar dispositivos nano-eletrônicos. Esses cálculos, combinados aos experimentos, podem ser usados como um excelente mecanismo para o entendimento dos materiais nessa escala.

Os principais resultados encontrados no trabalho foram:

1. A amônia se liga ao defeito de uma vacância rodeada por três anéis tipo piridina, o qual foi proposto pelos experimentais na Referência [1], com uma energia de ligação de -0.26 eV. Nesse processo ela se dissocia espontaneamente em um grupo amina (NH_2) ligado a um nitrogênio do defeito e um hidrogênio ligado a outro. A transmitância do sistema com a

amônia ligada é maior do que a referente ao sistema somente com o defeito, o que é contrário à observação experimental.

2. O estudo dos defeitos de nitrogênios substitucionais nos nanotubos apontou o defeito composto por uma divacância rodeada por quatro anéis do tipo piridina como o mais estável nos três sistemas estudados (nanotubo (5, 5), nanotubo(8, 0) e grafeno), para potenciais químicos do nitrogênio na faixa dos encontrados nos experimentos ($\mu_N > 0.5$ eV, onde $\mu_N = 0.0$ eV é o potencial químico do nitrogênio no N_2).
3. A amônia se liga a este defeito com uma energia de ligação ligeiramente exotérmica, de -0.02 eV e novamente se dissocia espontaneamente da mesma maneira que no defeito de três nitrogênios com vacância. A transmitância do sistema ligado, no entanto, se provou menor do que no tubo só com o defeito, o que entra em acordo com o resultado de aumento da resistência provocado pela exposição à amônia observado experimentalmente.

Como perspectivas para a continuidade desse trabalho, gostaríamos de estudar maiores concentrações de defeitos e de amônia no tubo, para identificar a influência da concentração nas densidades de estado e nas transmitâncias. Seria interessante também montar sistemas com diversos defeitos, preferencialmente os mais estáveis, para que se tenha uma melhor reprodução das condições experimentais e seja possível avaliar a transmitância para sistemas desordenados, inclusive para várias direções de passagem da corrente no tubo. Outro aspecto que pode ser abordado é o do cálculo de imagens de STM através das densidades de carga obtidas para os sistemas, com o intuito de compará-las com as imagens experimentais obtidas. Ainda no intuito de melhorar a comparação com os experimentos, cálculos de espectro vibracional e de XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) trariam informações muito interessantes. Algumas destas investigações já estão em andamento, também com outros alunos do grupo.

Capítulo 7

Trabalhos ligados à tese

- Posters e Apresentações apresentados por mim
 - 2007 - 13th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics
Apresentação: Estudo teórico de sensores baseados em nanotubos CN_x utilizando cálculos *ab initio*.
1 a 5 de abril, São Paulo, São Paulo, Brasil.
 - 2006 - XXIX Encontro Nacional da Matéria Condensada
Poster: Theoretical study of nitrogen doped carbon nanotubes and its application as gas sensors.
9 a 13 de maio, São Lourenço, Minas Gerais, Brasil.
 - 2005 - XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica
Poster: *Ab initio* study for NH_3 sensors based on CN_x nanotubes
20 a 23 de novembro, São Pedro, São Paulo, Brasil.
- Posters e Apresentações apresentados pelo orientador
 - 2006 - ECOSS 24
Defects and charge transport in carbon nanotubes
4 a 8 de setembro, Paris, França.

- 2006 - E-MRS Spring Meeting
Defects and charge transport in carbon nanotubes
29 de maio a 2 de junho, Nice, França.
- 2006 - 209th ECS Meeting
Defects and charge transport in carbon nanotubes
7 a 12 de maio, Denver, Colorado, EUA.
- 2006 - APS March Meeting
Ab initio charge transport through N doped carbon nanotubes: Microscopic understanding of CNT sensors
13 a 17 de março, Baltimore, Maryland, EUA.
- 2005 - XII Latin American Congress of Surface Science and its applications (CLACSA)
Defects, mechanical properties and charge transport in carbon nanotubes
5 a 9 de dezembro, Angra dos Reis, Rio de Janeiro, Brasil.
- 2005 - NBSI 2005 (Transport in mesoscopic and single-molecule system)
Theoretical study of a sensor based on carbon nanotubes doped with nitrogen
15 a 26 de agosto, Copenhagen, Dinamarca.

- Artigos

- “*Theoretical study of N-complexes in carbon nanotubes*”, Mariana Rossi, Adalberto Fazzio, Antonio J. R. da Silva, cond-mat/0701602 - submetido.
- “*Ab initio study of NH₃ sensors based on CN_x nanotubes*”, em preparação.

Apêndice A

Sub-bandas - Grafeno e Nanotubos de Carbono

Uma folha de grafeno é composta por átomos de carbono numa estrutura hexagonal, como mostrado na figura A.1(a) e já mencionado no Capítulo 1. Para que sua estrutura seja periódica, é necessário considerar uma célula unitária contendo dois átomos adjacentes (A e B), como pode ser visto na figura A.1(b).

Figura A.1: (a) Estrutura hexagonal do grafeno e (b) Célula unitária do grafeno

Se a distância entre dois átomos da rede for a_0 , qualquer ponto dessa estrutura bidimensional pode ser alcançado usando múltiplos dos vetores:

$$\vec{d}_1 = \frac{3a_0}{2}\hat{\mathbf{i}} + \frac{\sqrt{3}a_0}{2}\hat{\mathbf{j}} \quad e \quad \vec{d}_2 = \frac{3a_0}{2}\hat{\mathbf{i}} - \frac{\sqrt{3}a_0}{2}\hat{\mathbf{j}} \quad (\text{A.1})$$

Figura A.2: Vetores primitivos da rede do grafeno

Sendo assim, a rede recíproca também será hexagonal e a primeira zona de Brillouin ¹, que delimita os valores de $\mathbf{k}$ permitidos, será um hexágono como mostrado na figura A.3. Nessa figura também podemos ver os vetores da rede recíproca $\mathbf{b}_1$ e $\mathbf{b}_2$ dados pela relação $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$.

Figura A.3: Rede recíproca do grafeno e seus vetores primitivos

Para o grafeno, é suficiente considerar somente os orbitais $2p_z$, pois eles são os orbitais que não se ligam aos átomos da rede, o que faz com que seus estados fiquem mais próximos ao nível de Fermi ². Isso significa que a banda de valência e de condução (a mais alta ocupada e a mais baixa desocupada, respectivamente), serão bem descritas usando somente esse orbital como base. A dedução das bandas do grafeno apresentada nesta seção será feita pelo método de *tight-binding* [14] usando somente o orbital $2p_z$ como base.

Dessa forma, podemos escrever a função de onda dos átomos A e B mostrados na Figura A.1(b) para um Hamiltoniano com a mesma periodicidade do cristal da maneira apresentada na Equação

¹Zona do espaço recíproco formada pelos bissetores das linhas que unem o ponto $\mathbf{k} = (0,0)$ e seus vizinhos mais próximos.

²Nível de energia até o qual existem estados ocupados e a partir do qual começam os estados desocupados. Ver referência [14]

A.2.

$$\psi_{\mathbf{k}}^{\lambda}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_{\lambda}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\lambda}} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\lambda}) \quad \lambda = A, B \quad (\text{A.2})$$

onde φ é a função p_z e $\mathbf{R}_{\lambda}$ são vetores da rede de Bravais.

O determinante a ser resolvido para achar a relação de dispersão da energia em função de $\mathbf{k}$, desprezando o *overlap* entre os orbitais p_z , é o seguinte:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{A.3})$$

onde

$$H_{AA} = \langle \psi_{\mathbf{k}}^A | \hat{H} | \psi_{\mathbf{k}}^{A'} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_{A'}} \underbrace{\int d\mathbf{r} \varphi^{\dagger}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \hat{H} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A'})}_{\alpha} \delta_{A,A'} = \alpha = H_{BB} \quad (\text{A.4})$$

$$H_{AB} = H_{BA}^{\dagger} = \langle \psi_{\mathbf{k}}^A | \hat{H} | \psi_{\mathbf{k}}^B \rangle = \frac{1}{N} \sum_A \sum_B e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_B} \underbrace{\int d\mathbf{r} \varphi^{\dagger}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \hat{H} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B)}_{\beta} \quad (\text{A.5})$$

onde β só é não nulo para primeiros vizinhos.

Para cada ponto A da rede, existem três vizinhos B, B' e B'', como mostrado na Figura A.1(b). Se colocarmos o ponto A na origem, os vetores que partem dele para cada um dos vizinhos são dados por:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_B &= a_0 \hat{\mathbf{i}} \\ \mathbf{R}_{B'} &= -\frac{1}{2} a_0 \hat{\mathbf{i}} + \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \hat{\mathbf{j}} \\ \mathbf{R}_{B''} &= -\frac{1}{2} a_0 \hat{\mathbf{i}} - \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \hat{\mathbf{j}} \end{aligned}$$

Portanto, podemos reescrever a Equação A.5 considerando que se pode realizar a soma sobre A, simplesmente fazendo com que ela seja N vezes a equação para A na origem:

$$\begin{aligned}
H_{AB} &= \sum_B e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_B} \beta = \\
&= \beta [e^{ik_x a_0} + e^{i(-\frac{a_0 k_x}{2} + \frac{\sqrt{3} a_0 k_y}{2})} + e^{i(-\frac{a_0 k_x}{2} - \frac{\sqrt{3} a_0 k_y}{2})}] = \\
&= \beta [e^{ik_x a_0} + 2e^{-ik_x a_0/2} \cos(\sqrt{3} a_0 k_y/2)]
\end{aligned} \tag{A.6}$$

A Equação A.3 pode ser agora resolvida, gerando a solução:

$$E = \alpha \pm \beta \sqrt{1 + 4 \cos(\sqrt{3} k_y a_0/2) \cos(3k_x a_0/2) + 4 \cos^2(\sqrt{3} k_y a_0/2)} \tag{A.7}$$

Os pontos onde $E = 0$ ocorrem no plano $k_x \times k_y$ exatamente nos seis cantos da zona de Brillouin, como pode ser visto na figura A.4.

Figura A.4: Estrutura de bandas do grafeno calculada com o modelo de *tight-binding*

A existência de dois átomos, e portanto, duas bases em cada célula unitária, produz um total de $2N$ estados possíveis, sendo N o número de células unitárias. Desses, somente metade está ocupada, já que cada carbono contribui com um elétron do orbital $2p_z$. Portanto, podemos dizer que a energia de Fermi está em $E = 0$ e os pontos mencionados acima são importantes pois eles geram no nível de Fermi, o que determina as propriedades eletrônicas do material. Esses pontos podem ser colocados em dois grupos equivalentes, onde os pontos diferem por um vetor da rede recíproca:

$$(k_x 3a_0/2, k_y \sqrt{3}a_0/2) = \{(0, -2\pi/3), (-\pi, \pi/3), (\pi, \pi/3)\} \quad (\text{A.8})$$

$$(k_x 3a_0/2, k_y \sqrt{3}a_0/2) = \{(0, 2\pi/3), (-\pi, -\pi/3), (\pi, -\pi/3)\} \quad (\text{A.9})$$

Se projetarmos a figura A.4 num plano, veremos que cada um desses pontos tem um terço dos vales da banda de condução dentro da primeira zona de Brillouin, mas nós podemos transladá-los de modo a formar dois vales completos ao redor de dois desses pontos, um de cada grupo.

$$(k_x 3a_0/2, k_y \sqrt{3}a_0/2) = (0, \pm 2\pi/3) \quad (\text{A.10})$$

O nanotubo de carbono pode ser entendido como uma folha de grafeno enrolada, como já foi mencionado no Capítulo 1. Ao se enrolar a folha, impõe-se um limite físico em duas dimensões do nanotubo. O sistema passa então a não ser periódico em todas as direções, e efeitos de “superfície” passam a ser importantes. Há um confinamento de estados nas direções perpendiculares ao eixo do tubo, o que faz com que apareçam sub-bandas.

Em um nanotubo, portanto, os valores de k ficam restritos pela imposição de uma condição periódica na circunferência ao redor do eixo. Podemos definir um vetor $\mathbf{C}_h$, de enrolamento, que une dois pontos equivalentes no plano x-y do grafeno, os quais se juntarão após o enrolamento da folha.

$$\mathbf{C}_h = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 = \frac{3a_0}{2}(m+n)\hat{\mathbf{i}} + \frac{\sqrt{3}a_0}{2}(m-n)\hat{\mathbf{j}} \quad (\text{A.11})$$

Assim, teremos novas funções Ψ que agora terão que obedecer a periodicidade na direção de enrolamento.

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ \Psi(\mathbf{r} + \mathbf{C}_h) &= \Psi(\mathbf{r}) \Rightarrow e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{C}_h} = 1 \\ \mathbf{k} \cdot \mathbf{C}_h &= 2\pi\nu = \frac{3a_0}{2}(m+n)k_x + \frac{\sqrt{3}a_0}{2}(m-n)k_y \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

A equação A.12 define uma série de linhas paralelas, cada uma correspondendo a um valor inteiro de ν . Pode-se definir uma relação de dispersão unidimensional ao longo de qualquer uma dessas linhas, o que produz um conjunto de relações de dispersão $E_\nu(k)$, uma para cada sub-banda ν .

Para que a relação de dispersão não tenha um *gap* de energia, é necessário que a linha passe por um dos centros dos vales definidos na equação A.10, onde $E = 0$, ou seja, que:

$$\frac{(m-n)}{3} = \nu \quad (\text{A.13})$$

e isso só acontece quando $(m-n)$ for zero ou múltiplo de 3, já que ν é inteiro. Esses são os nanotubos chamados metálicos, já mencionados anteriormente no capítulo de introdução.

Se o vetor $\mathbf{C}_h$ não tiver componente na direção de $\mathbf{a}_1$, o nanotubo é chamado de *zigzag* e se tiver os valores de m e n iguais, ele é chamado de *armchair*. As bandas de um nanotubo metálico (5,5) e de um nanotubo semicondutor (8,0) calculadas através do programa SIESTA estão representadas na Figura A.5.

Figura A.5: Bandas de nanotubos de carbono: à esquerda referentes ao tubo (5,5) com 7 repetições da célula unitária e à direita referentes ao tubo (8,0) com 5 repetições da célula unitária.

Referências Bibliográficas

- [1] F. Villalpando-Paez, A. H. Romero, E. Munoz-Sandoval, and et al., *Chemical Physics Letters* **386**, 137 (2004).
- [2] P. Ordejón, E. Artacho, and J. Soler, *Physical Review B* **65**, 453 (1997).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review B* **136**, B864 (1964).
- [4] W. Kohn and L. Sham, *Physical Review A* **140**, A1133 (1965).
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **43**, 3865 (1996).
- [6] F. D. Novaes, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, *Brazilian Journal of Physics* **36**, 799 (2006).
- [7] S. Datta, *Quantum Transport, Atom to Transistor* (Cambridge University Press, 2005), 1st ed.
- [8] M. Paulsson (2004), cond-mat/0210519.
- [9] R. W. Keyes, *IBM Journal of Research and Development* **44**, 84 (2000).
- [10] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [11] S. Iijima, *Nature (London)* **354**, 56 (1991).
- [12] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Thomson Learning, 1976), 1st ed.
- [13] W. Saslow, T. K. Bergstresser, and M. L. Cohen, *Physical Review Letters* **16**, 324 (1966).
- [14] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Brooks/Cole, 1976), chap. 8, 1st ed.
- [15] S. Iijima and T. Ichiashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- [16] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers, *Nature* **363**, 605 (1993).
- [17] M. Terrones, *Annual Review of Materials Research* **33**, 419 (2003).
- [18] A. Thess and et al., *Science* **273**, 483 (1996).

- [19] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications* (Springer, Heidelberg, 2001), 1st ed.
- [20] C. Dekker, *Physics Today* p. 22 (1999).
- [21] Z. Yao, H. W. C. Postma, L. Balents, and C. Dekker, *Nature* **402**, 273 (1999).
- [22] S. J. Tans, A. R. M. Vershueren, and C. Dekker, *Nature* **393**, 49 (1998).
- [23] B. Timmer, W. Olthuis, and A. van den Berg, *Sensors and Actuators B* **107**, 666 (2005).
- [24] A. I. Oparin, *The Origin of Life* (Dover Publications, 1938), 1st ed.
- [25] P. Warneck, *Chemistry of the Natural Atmosphere* (Academic Press Inc., 1998), 1st ed.
- [26] *Occupational safety and health administration*, <http://www.osha.gov>.
- [27] T. D. Durbin, R. D. Wilson, J. M. Norbeck, J. W. Miller, T. Huai, and S. H. Rhee, *Atmospheric Environment* **36**, 1475 (2002).
- [28] J. P. Salvetat, G. A. D. Briggs, J. M. Bonard, R. R. Bacsá, A. J. Kulik, T. Stöckli, N. A. Burnham, and L. Forró, *Physical Review Letters* **82**, 944 (1999).
- [29] M. F. Yu, S. F. Bradley, S. Arepalli, and R. S. Ruoff, *Physical Review Letters* **84**, 5552 (2000).
- [30] P. M. Ajayan and F. Banhart, *Nature Materials* **3**, 135 (2004).
- [31] A. Kis, G. Csány, J. P. Salvetat, L. Thien-Nga, E. Couteau, A. J. Kulik, W. Benoit, J. Brugger, and L. Forró, *Nature Materials* **3**, 153 (2004).
- [32] A. J. R. da Silva and A. Fazzio and A. Antonelli, *Nano Letters* **5**, 1045 (2005).
- [33] R. J. Baierle, S. B. Fagan, R. Mota, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, *Physical Review B* **64**, 085413 (2001).
- [34] S. B. Fagan, R. Mota, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, *Physical Review B* **67**, 205414 (2003).
- [35] J. Andzelm, N. Govind, and A. Maiti, *Chemical Physics Letters* **421**, 58 (2006).

- [36] H. Chang, J. D. Lee, S. M. Lee, and Y. H. Lee, *Applied Physics Letters* **79**, 3863 (2001).
- [37] J. Lu, S. Nagase, Y. Maeda, T. Wakahara, T. Nakahodo, T. Akasaka, D. Yu, Z. Gao, R. Han, and H. Ye, *Chemical Physics Letters* **405**, 90 (2005).
- [38] M. D. Ellison, M. J. Crotty, D. Koh, R. L. Spray, and K. E. Tate, *Journal of Physical Chemistry B* **108**, 7938 (2004).
- [39] X. Feng, S. Irle, H. Witek, K. Morokuma, R. Vidic, and E. Borguet, *Journal of the American Chemical Society* **127**, 10533 (2005).
- [40] M. Terrones, P. M. Ajayan, F. Banhart, and et al, *Applied Physics A* **74**, 355 (2002).
- [41] R. Car and M. Parrinello, *Physical Review Letters* **55**, 2471 (1985).
- [42] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [43] E. Fermi, *Z.Physik* **48**, 73 (1928).
- [44] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory, an approach to the quantum many body problem* (Springer Verlag, 1990), chap. 2, 1st ed.
- [45] R. M. Martin, *Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, 2004), chap. 6, 1st ed.
- [46] W. Kohn, *Review of Modern Physics* **71**, 1253 (1999).
- [47] K. Capelle (2002), cond-mat/0211443.
- [48] Y. Xue, S. Datta, and M. A. Ratner, *Chemical Physics* **281**, 151 (2002).
- [49] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Physical Review B* **54**, 11169 (1996).
- [50] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C* (Cambridge University Press, 2002), chap. 10, 2nd ed.
- [51] S. Boys and F. Bernardi, *Molecular Physics* **19**, 553 (1970).

- [52] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Physical Review Letters* **43**, 1494 (1979).
- [53] N. Troullier and J. L. Martins, *Physical Review B* **43**, 1993 (1991).
- [54] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. García, and J. Soler, *Physica Status Solidi (b)* **215**, 809 (1999).
- [55] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, 1998), chap. 10, 1st ed.
- [56] NIST. <http://www.nist.gov>.
- [57] G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [58] G. Kresse and J. Furthmüller, *Physical Review B* **54**, 11169 (1996).
- [59] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos* (Livraria da Física, 2004), 1st ed.
- [60] J. Zhao, A. Buldum, J. Han, and P. J. Lu, *Nanotechnology* **13**, 195 (2002).
- [61] V. Barone, J. Heyd, and C. E. Scuseria, *Journal of Chemical Physics* **120**, 7169 (2004).
- [62] *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC, 2004-2005), 85th ed., <http://www.hbcpnetbase.com/>.
- [63] R. Czerw, M. Terrones, and J. C. Charlier, *Nano Letters* **1**, 457 (2001).
- [64] M. Glerup, M. Castignolles, M. Holzinger, G. Hug, A. Loiseaub, and P. Berniera, *Chemical Communications* p. 2542 (2003).
- [65] R. D. Jr., P. Hammer, A. Carvalho, M. dos Santos, and F. Alvarez, *Journal of Non-crystalline Solids* **299**, 874 (2002).
- [66] L. G. Bulusheva and et al, *European Physical Journal D* **34**, 271 (2005).
- [67] J. W. Jang and et al, *Applied Physics Letters* **84**, 2877 (2004).

-
- [68] S. Deepack, M. Madhu, C. Daraio, and S. Jin, *Physical Review B* **69**, 153414 (2004).
- [69] A. H. Nevidomskyy, G. Csányi, and M. Payne, *Physical Review Letters* **91**, 105502 (2003).
- [70] R. Droppa, C. T. M. Ribeiro, A. R. Zanatta, M. C. dos Santos, and F. Alvarez, *Physical Review B* **69**, 45405 (2004).
- [71] M. C. dos Santos and F. Alvarez, *Physical Review B* **58**, 13918 (1998).
- [72] H. S. Kang and S. Jeong, *Physical Review B* **70**, 233411 (2004).
- [73] M. Zhao, Y. Xia, J. P. Lewis, and R. Zhang, *Journal of Applied Physics* **94**, 2398 (2003).
- [74] J. Kotakoski, A. V. Krashennnikov, Y. Ma, A. S. Foster, K. Nordlund, and R. M. Nieminen, *Physical Review B* **71**, 205408 (2005).