

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Estudo Sistemático da Adsorção de Átomos de Au em Nanotubos de Carbono

José Carrijo de Faria Júnior

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

Orientador: Prof. Dr. Adalberto Fazzio

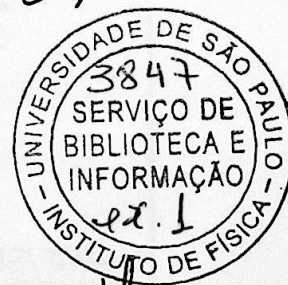
Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Adalberto Fazzio (orientador)

Prof. Dr. Antônio Domingues dos Santos (IFUSP)

Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa (UFU)

São Paulo, 2003



Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

del. 15/05/03

F 224 e

M

ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Faria Júnior, José Carrijo de

Estudo Sistemático da Adsorção de Átomos de Au em
Nanotubos de Carbono.

São Paulo, 2003.

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

Orientador: Prof. Dr. Adalberto Fazzio
Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Nanotubo de Carbono;
2. Funcional da Densidade;
3. Adsorção de Átomos de Au.

USP/IF/SBI-034/2003

Agradecimentos

Agradeço a toda a minha família, em especial, aos meus pais que sempre me apoiaram em todas as minhas decisões e mesmo sem ter condições investiram na minha formação. Todas as minhas conquistas são conseqüências do que vocês me ensinaram e me ofereceram.

Em especial, agradeço ao meu orientador Dr. Adalberto Fazzio pela minha formação, mas acima de tudo pelo incentivo e apoio essenciais ao dinamismo deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Antônio José Roque da Silva pelas discussões e apoio que foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho, assim como para a minha formação.

Agradeço ao Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva pelo apoio e pelas discussões.

Agradeço aos meus colegas do grupo pelo apoio, em especial, agradeço ao Frederico Novaes e Ivana pela amizade e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Gustavo pelas valiosas discussões e pelo grande apoio durante o desenvolvimento deste trabalho, meu muito obrigado.

Outra pessoa que não poderia deixar de agradecer é a minha amiga Solange pela ajuda, apoio, discussões e amizade, meu muito obrigado.

Agradeço ao Adriano pela ajuda na parte computacional e pela amizade, meu muito obrigado.

Aos meus amigos e companheiros de sala Frederico Ayres, Liliana, Poderoso, Marcelo e Rivelino que além do companheirismo, compartilharam das alegrias e dificuldades deste trabalho.

Ao Marcelo Marques, Mauricio e Andrea pelo apoio e amizade.

Aos demais colegas do Departamento de Física dos Materiais e do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

Agradeço também a colaboração dos demais funcionários e professores do Departamento de Física dos Materiais e do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, aos

funcionários da secretaria e da CPG pela gentileza e atenção.

Aos professores da Faculdade de Física da Universidade Federal de Uberlândia que desde o início da minha graduação sempre me incentivaram.

Agradeço ao Cenapad pelo apoio computacional e agradeço à FAPESP (Proc. 00/07137-1) pelo suporte financeiro deste projeto.

Resumo

Apresentamos um estudo *ab initio* da adsorção de átomos de Au em nanotubos de carbono (SWNT), usando a teoria do funcional da densidade (DFT).

Fizemos uma análise sistemática da adsorção de um único átomo de Au em diferentes configurações estruturais sobre o nanotubo de carbono. Foi possível determinar o sítio mais estável, as barreiras e a frequência de difusão do sistema Au-SWNT. Observamos que o átomo de Au prefere ficar sobre os átomos de C. Estimamos uma energia de ligação da ordem de $-0.30 eV$, uma distância de equilíbrio (Au-C) da ordem de 2.22 \AA , e que a barreira de difusão do átomo de Au sobre as ligações C-C variam de $0.04 eV$ a $0.10 eV$. Estimamos também uma frequência de difusão da ordem de $10^{11} s^{-1}$. Nossas análises mostram uma fraca interação Au-SWNT, o que já era previsto pelos experimentais.

Nosso estudo também inclui a adsorção de dois átomos de Au sobre o nanotubo de carbono, onde analisamos algumas possíveis configurações iniciais de adsorção dos átomos de Au. Observamos que os átomos de Au formam dímeros, independente da configuração inicial, e tendem a se desligar do nanotubo de carbono. Mas observamos que existem regiões de superfície de potencial onde o dímero de Au liga com o nanotubo de carbono. Por exemplo, quando o dímero de Au fica alinhado radialmente com o nanotubo de carbono, a energia de ligação estimada é da ordem de $-0.60 eV$.

Abstract

We present an ab initio study on the adsorption of Au atoms in carbon nanotubes, using density functional theory (DFT).

We have performed a systematic analysis of single Au atoms adsorption for different carbon nanotube sites. Thus, it was possible to determine the most stable sites, the activation barriers, and diffusion frequencies for the system Au-SWNT. We have observed that the Au atom prefers to adsorb on top of C atoms. We have estimated a binding energy of approximately $-0.30 eV$, an equilibrium distance (Au-C) around 2.22 \AA , and that the barrier for an Au atom diffusion along the C-C bond is in the range from $0.04 eV$ to $0.10 eV$. We have also estimated a diffusion frequency of $10^{11} s^{-1}$. Our analyses have shown a weak Au-SWNT interaction, which is expected from the experimental results.

We have analyzed some possible initial configurations for the adsorption of two Au atoms on carbon nanotubes. We have observed that the Au atoms form dimers, regardless of the initial configuration, and tend to dissociate from the carbon nanotube. However, we have observed that there exist regions in the potential energy surface where the Au dimer binds to the nanotube. For instance, as the Au dimer becomes aligned perpendicularly to the nanotube axis, the binding energy is estimated to be $-0.60 eV$.

Lista de Figuras

2.1	<i>Ilustração da folhas de grafite</i>	5
2.2	<i>A estrutura do C_{60} (buckball) é similar a uma bola de futebol, composta por 12 hexágonos e 20 pentágonos.</i>	6
2.3	<i>Imagens obtidas pelo TEM, correspondendo aos nanotubos de múltiplas camadas (MWNTs) com vários diâmetros internos, d_i, e diâmetros externos, d_e, e N tubos coaxiais: a esquerda temos $N = 5$, $d_e = 67 \text{ \AA}$, no centro temos $N=2$ $d_e = 55 \text{ \AA}$, e na direita temos $N = 7$, $d_i = 23 \text{ \AA}$, $d_e = 65 \text{ \AA}$ [10].</i>	7
2.4	<i>Ilustração do grafeno com o vetor quiral \vec{C}_h, vetor translação \vec{T} e o ângulo quiral θ.</i>	8
2.5	<i>Nomeclatura dos nanotubos de carbono: zig-zag $(n, 0)$, quiral (n, m) e armchair (n, n).</i>	10
2.6	<i>Ilustração do grafeno: (a) no espaço real, a linha pontilhada respresenta uma célula unitária com dois átomos por célula (A e B), (b) no espaço recíproco com os pontos: Γ (no centro do hexágono), M (no meio da ligação C-C) e o ponto K (sobre o átomo de C).</i>	12
2.7	<i>(a) Um $(10,10)$ SWNT metálico, abaixo do nanotubo temos a representação da primeira Zona de Brillouin da folha de grafeno. As linhas verticais representam os estados eletrônicos, a mesma linha que cruza o ponto Γ intercepta os pontos K. (b) Um $(12,0)$ SWNT, alguns estados eletrônicos cruzam os pontos K, apresentando um gap zero. (c) e (d) Temos um $(14,0)$ e $(16,7)$, respectivamente, os estados eletrônicos não cruzam os pontos K, apresentado um gap [26].</i>	16
2.8	<i>Imagem TEM(transmission electron microscopy) de um feixe de SWNTs. Cada círculo representa uma seção de corte de um SWNT com um diâmetro de $\sim 14 \text{ \AA}$ [28].</i>	17

2.9	<i>Imagem de AFM (atomic force microscopy) de SWNT isolados [29].</i>	18
2.10	<i>Imagens TEM com 5 nm de (a) Ti, (b) Ni, (c) Pd, (d) Au, (e) Al, (f) Fe cobrindo os nanotubos de carbono (utilizando a técnica "electron-beam deposition") [12].</i>	19
3.1	<i>Diagrama da solução autoconsistente da equação de Kohn-Sham.</i>	25
4.1	<i>Relação da energia total do nanotubo de carbono (6,6) em função do comprimento da célula L'_z, usando o funcional GGA.</i>	34
4.2	<i>Estruturas de bandas de energia e a densidade total de estados (DOS) de um (6,6)SWNT isolado, o nível de Fermi está localizado no ponto 0 eV.</i>	35
4.3	<i>(a) esquema dos quatro sítios (HC, BM1, BM2, DT) de adsorção do átomo de Au no nanotubo, (b) ilustração do hexágono arbitrário (C1, C2, C3, ..., C6), no (6,6) SWNT.</i>	36
4.4	<i>Ilustração do sistema (Au-SWNT) relaxado sobre o sítio DT: (a) visão superior e (b) visão lateral do nanotubo e, sobre o sítio HC: (a) visão superior e (b) visão lateral do nanotubo.</i>	40
4.5	<i>Ilustração de uma curva de potencial de um átomo de Au ao longo das ligações C4-C3-C2, Fig. 4.3 (b) (o sítio DT foi colocado como referência 0 eV).</i>	42
4.6	<i>(a) estrutura de bandas, (b) densidade total de estados (DOS) do sistema (Au(HC)-SWNT) relaxado (linhas sólidas) sobreposta a DOS de um nanotubo isolado (linha tracejada) e (c) projeção da densidade de estados (PDOS) do átomo de Au, o nível de Fermi está localizado no ponto 0 eV.</i>	43
4.7	<i>(a) estruturas de bandas de energia, (b) densidade total de estados (DOS) do sistema (SWNT+Au(DT)) (linhas sólidas) sobreposta a DOS do nanotubo isolado (linha tracejada) e (c) projeção da densidade de estados (PDOS) do átomo de Au. O nível de Fermi está localizado no ponto 0 eV.</i>	44
4.8	<i>(a) Projeção da densidade de estados (PDOS) do átomo de Au isolado, (b) PDOS do átomo de Au do sistema (Au(HC)-SWNT) e (c) PDOS do átomo de Au do sistema (Au(DT)-SWNT).</i>	45
4.9	<i>(a) Ilustração do sistema (Au(HC)-SWNT), (b) densidade de carga do sistema.</i>	46
4.10	<i>(a) Ilustração do sistema (Au(DT)-SWNT), (b) densidade de carga do sistema.</i>	47

4.11	<i>Configuração dos sítios de deposição dos átomos de Au: (1) (C1,C2), (2) (C1,C3), (3) (C1,C5), (4) (C1,C6) (5) (C3,C6) e (6) (C1/2, C4/5).</i>	48
4.12	<i>Ilustração do sistema (Au₂-SWNT) otimizado, após os átomos de Au serem colocados sobre os carbonos: (C3,C6), Fig. 4.11, (a) visão superior e (b) visão frontal do nanotubo; e (C1,C3), Fig. 4.11, (c) visão superior e (d) visão frontal do nanotubo.</i>	50
4.13	<i>(a) estruturas de bandas, (b) densidade total de estados do sistema (Au₂-SWNT) relaxado (linhas sólidas), após os átomos de Au serem colocados sobre os carbonos (C3,C6) sobreposto a DOS de um nanotubo isolado (linhas tracejadas) e (c) projeção da densidade de estados (PDOS) do dímero de Au, o nível de Fermi está no ponto 0 eV.</i>	51
4.14	<i>(a) estruturas de bandas, (b) densidade total de estados (DOS) do sistema (Au₂-SWNT) relaxado, após os átomos de Au serem colocados sobre os carbonos (C1,C3) (linhas sólidas) sobreposta a DOS do nanotubo isolado (linha pontilhada) e (c) projeção da densidade de estados (PDOS) do dímero de Au, o nível de Fermi está localizado no ponto 0 eV.</i>	52
4.15	<i>(a) Projeção da densidade de estados (PDOS) do dímero de Au isolado, (b) PDOS do dímero no sistema (Au₂-SWNT) otimizado, para a configuração inicial (C3,C6), e (d) PDOS do dímero no sistema (Au₂-SWNT) otimizado, para a configuração inicial (C1,C3).</i>	53
4.16	<i>(a) Ilustração do sistema (Au₂-SWNT), para um caso arbitrário onde o dímero de Au afasta do nanotubo, configuração inicial (C3,C6), Fig. 4.11, e (b) a densidade de carga do sistema otimizado, mantendo a mesma escala usada anteriormente.</i>	54
4.17	<i>(a) Ilustração do sistema (Au₂-SWNT), para um caso arbitrário onde o dímero de Au afasta do nanotubo, configuração inicial (C1, C3), Fig. 4.11, e (b) densidade total de carga do sistema otimizado, mantendo a mesma escala usada anteriormente.</i>	54
A.1	<i>Os potenciais iônicos dos átomos de C (linhas sólidas) assim como os pseudo-potenciais iônicos (linhas pontilhadas) 2s e 2p, gerados usando o esquema de Troullier-Martins [19], no espaço real.</i>	60

A.2 Os potenciais iônicos dos átomos de Au (linhas sólidas) assim como os pseudopotenciais iônicos (linhas pontilhadas) 5d, 6s, gerados usando o esquema de Troullier-Martins [19], no espaço real. 60

Índice

Resumo	i
Abstract	ii
1 Introdução	1
2 Nanotubos de Carbono	4
2.1 Átomo de Carbono	4
2.2 Fullerenos e Nanotubos de Carbono (Uma Breve História)	5
2.3 Estrutura Atômica do SWNT	8
2.3.1 Espaço real	8
2.3.2 Espaço recíproco	11
2.4 Estrutura eletrônica	11
2.4.1 O grafite (2D)	11
2.4.2 Estrutura eletrônica dos nanotubo de carbono	14
2.5 Síntese dos nanotubos de carbono	17
2.6 Aplicações e Motivação	17
3 Métodos e Procedimentos	21
3.1 Teoria do Funcional da Densidade	21
3.2 Pseudopotenciais	23
3.3 Funções Bases: orbital atômico numérico	26
3.3.1 Número de orbitais por átomo	26
3.3.2 Raio de corte dos orbitais- <i>Alcance</i>	27

3.4	Código SIESTA	28
3.4.1	Hamiltoniano Eletrônico	28
4	Resultados	30
4.1	Método Computacional	30
4.1.1	Alcance das bases	31
4.1.2	Otimização da Supercélula	33
4.2	Interação entre um átomo de Au com (6,6)SWNT	34
4.3	Propriedades Eletrônicas: Au-SWNT	41
4.4	Interação entre um dímero de Au com um (6,6)SWNT	45
4.5	Propriedades Eletrônicas: Au_2 -SWNT	49
5	Conclusões	55
A	Pseudopotenciais	57
A.1	Teoria Geral do Pseudopotencial	57
	Bibliografia	61

Capítulo 1

Introdução

Os nanotubos de carbono de uma única camada (Single Wall Nanotubes- SWNT) são cilindros cujas as paredes têm espessura de um átomo, e poucas dezenas de átomos ao longo da circunferência e exibem propriedades eletrônicas únicas, pois dependendo somente do diâmetro e da quiralidade, podem ser metálicos ou semicondutores [1]. Isto torna possível fazer uma junção do tipo metal-semicondutor, apenas unindo dois nanotubos com diâmetros ou quiralidades diferentes [2, 3].

Os nanotubos exibem um grande potencial para aplicações tecnológicas, pois possuem uma combinação perfeita de propriedades físicas para um bom emissor de elétrons (dimensões nanométricas, estrutura bem definida, alta condutividade e uma grande estabilidade química). Por exemplo, os nanotubos podem ser utilizados para construir painéis [4], "transistors" (*Field- Effect Transistors*- FETs) [5, 6], fios quânticos unidimensionais [7], etc. Experimentos relacionados com a adsorção de moléculas sobre os nanotubos mostram que algumas moléculas (O_2 , NO_2 e NH_3) são capazes de alterar drasticamente as propriedades eletrônicas dos nanotubos [8, 9], abrindo caminho para que os nanotubos possam ser utilizados na construção de sensores.

Os nanotubos são fios unidimensionais que apresentam uma grande estabilidade química, isto torna os nanotubos como candidatos ideais para serem usados como moldes (templates) ou substrato para obter nanofios metálicos. Os nanofios metálicos podem ser obtidos pela deposição de metais no nanotubo [10, 11], ao depositar alguns metais (Ti, Ni, Pd, Au, Al e Fe) sobre os nanotubos de carbono, foram observados que nem todos

os metais são capazes de cobrir completamente os nanotubos. Por exemplo, o Ti é capaz de cobrir completamente os nanotubos, formando um fio contínuo ao longo do nanotubo. Ni e Pd também cobrem os nanotubos, mas apresentam algumas falhas ao longo do nanotubo. Enquanto que, o Au, Al e Fe não são capazes de cobrir os nanotubos, formando aglomerados de metais ao longo do nanotubo. Para o Au foi observado que os átomos de Au são capazes de migrar para certas regiões, formando grandes aglomerados ao longo do nanotubo. Estes resultados sugerem que as condições iniciais em que os metais são depositados no nanotubo podem influenciar na formação de aglomerados de metais sobre os nanotubos [12, 13]. Existem evidências de que diferentes tipos de metais exibem diferentes tipos de interações com os nanotubos [14, 15].

Estes resultados nos motivaram a estudar o estágio inicial da formação de aglomerados de Au ao longo do nanotubo de carbono. Nosso estudo está dividido em duas partes: na primeira parte, estudamos a interação entre um único átomo de Au com o nanotubo, e na segunda, parte estudamos a interação entre dois átomos de Au com o nanotubo.

Este trabalho está dividido em cinco capítulos. Iniciamos este trabalho estudando a física dos nanotubos de carbono onde descrevemos a estrutura atômica e a estrutura eletrônica dos nanotubos, além de alguns métodos utilizados para sintetizar os nanotubos. Toda esta parte inicial, está dividida em seis seções no capítulo 2. Para estudarmos a interação entre Au-SWNT, utilizamos o código computacional SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [18] que baseia na teoria do funcional da densidade (DFT) [16, 17]. Os orbitais de Kohn-Sham são expandidos em uma combinação de orbitais atômicos numéricos (Numerical Atomic Orbitals-NAOs) [18]. O potencial do caroço é tratado por um pseudopotencial de norma conservada parametrizado por Troullier e Martins [19]. Toda esta parte, relacionado ao método, está descrita com detalhes no capítulo 3.

No capítulo 4, começamos fazendo um estudo sistemático de vários parâmetros do código SIESTA. Por exemplo, ajustamos o raio de corte de cada orbital atômico, analisamos a importância de realizar um cálculo com polarização de spin do sistema, etc. Como já comentamos o nosso estudo, da interação entre Au-SWNT, está dividido em duas partes: nas seções 4.2 e 4.3, analisamos a interação entre um único átomo de Au com o nanotubo.

Para analisar a interação entre Au-SWNT, consideramos quatro sítios especiais de um hexágono arbitrário onde podemos estimar a energia de ligação do sistema (Au-SWNT) e o sítio mais estável. Com estes resultados podemos estimar a barreira e a frequência de saltos do átomo de Au sobre o nanotubo. Nas seções 4.4 e 4.5, estudamos a interação entre dois átomos de Au com o nanotubo onde analisamos como as posições iniciais em que os átomos de Au são colocados sobre o nanotubo podem influenciar na formação de aglomerados de Au ao longo do nanotubo. Neste estudo, analisamos somente seis posições em que podemos colocar os átomos de Au sobre um hexágono arbitrário.

Neste trabalho, mostramos que os átomos de Au tendem a formar dímeros de Au sobre o nanotubo e que os dímeros de Au tendem a não interagir com o nanotubo. No entanto, verificamos que existe uma configuração em que o dímero de Au liga com o nanotubo e esta configuração apresenta ser bastante estável.

No capítulo 5, apresentamos as conclusões do nosso estudo da interação entre átomos de Au com o nanotubo. Verificamos que as posições iniciais em que os átomos de Au são colocados sobre os nanotubos podem influenciar na formação de aglomerados de Au ao longo do nanotubo.

Capítulo 2

Nanotubos de Carbono

2.1 Átomo de Carbono

O átomo de Carbono (C) pertence a coluna - *IVA* da tabela periódica, com a configuração de valência $2s^2 2p^2$. O carbono distingue de seus isovalentes: silício (Si) ($3s^2 3p^2$) e germânio (Ge) ($4s^2 4p^2$), pela capacidade de apresentar diferentes configurações estruturais quando esta sujeito a diferentes campos eletrostáticos. Os orbitais "s" e "p" contribuem de forma diferenciada, originando as hibridizações: sp , sp^2 e sp^3 .

As hibridizações sp^n do carbono determinam as dimensões das moléculas e dos sólidos formados pelo carbono. Por exemplo: Uma molécula de acetileno, $HC \equiv CH$, apresenta uma hibridização do tipo sp . O acetileno é uma molécula linear (1D), cada átomo de carbono possui um orbital hibridizado, sp_a e sp_b (onde a e b refere-se aos átomos de carbono nos sítios a e b), formando uma ligação covalente σ entre os átomos de carbono. Os demais orbitais $2p$ são perpendiculares as ligações σ e formam ligações que são relativamente fracas, comparadas com as ligações σ , estas ligações são conhecidas como ligações π . Por outro lado, o diamante possui uma hibridização sp^3 , formando quatro ligações σ , definindo um tetraedro regular (3D).

O grafite é um sólido formado por redes hexagonais (folhas de hexágonos), como é mostrado na Fig. 2.1. Uma única camada (folha) de grafite é conhecida como grafeno (2D), formado por hibridização sp^2 . Cada átomo de C possui três ligações σ ao longo do plano (x, y) e uma ligação π perpendicular ao plano (x, y). As camadas de grafite estão

ligadas por essas ligações π , que se caracterizam como ligações fracas, fazendo com que esses planos possam se mover com certa facilidade.

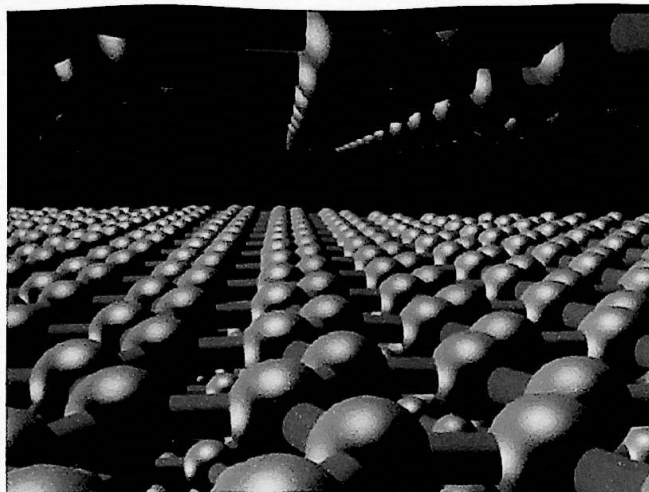


Figura 2.1: Ilustração da folhas de grafite

Os carbonos amorfos são materiais (3D) que possuem um alto grau de desordem, exibindo dois tipos de hibridizações: sp^2 ($\sim 90\%$) e sp^3 ($\sim 10\%$). Estas hibridizações estão distribuídas aleatoriamente.

Portanto, uma hibridização do tipo sp^n é formada por $(n + 1)$ ligações σ entre os átomos de carbono.

2.2 Fullerenos e Nanotubos de Carbono (Uma Breve História)

Em 1985, o astroquímico Kroto procurava entender o espectro de adsorção do espaço interestelar. Segundo ele este espectro poderia ser formado de longas cadeias carbônicas. Simultaneamente, o físico Smalley estava estudando aglomerados de silício obtidos através da técnica de *laser irradiation*. A colaboração entre eles resultou na descoberta da molécula C_{60} , Fig. 2.2. A estrutura proposta é um polígono contendo 12 hexágonos e 20 pentágonos, ou seja, uma estrutura similar a uma bola de futebol. Essa estrutura,

Fig.2.2, é conhecida como buckminsterfullerene¹ e tem um diâmetro é de aproximadamente 7 Å [20] .

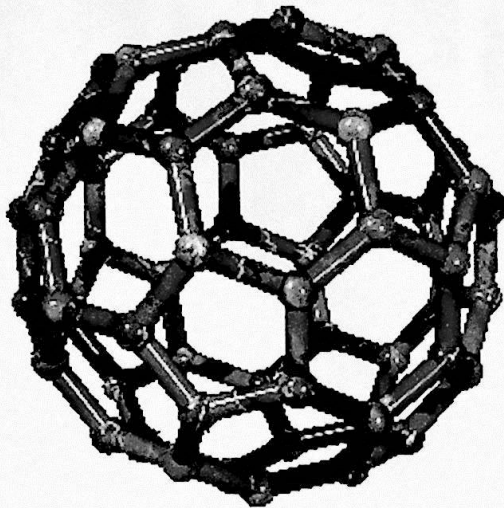


Figura 2.2: A estrutura do C_{60} (buckball) é similar a uma bola de futebol, composta por 12 hexágonos e 20 pentágonos.

Podemos afirmar que esta descoberta fez surgir uma nova era na ciência do carbono. Em 1991, o físico Iijima [10], pesquisando a síntese de C_{60} utilizando o método de evaporação de *arc-discharge* [10], observou a formação de uma fuligem depositada no catodo. Ao analisar esta fuligem em um microscópio eletrônico (*Transmission Electron Microscopy-TEM*), Iijima notou a formação de tubos coaxiais com um espaçamento entre as camadas de aproximadamente 0.34 nm e com um diâmetro típico da ordem de 4 – 30 nm. Estes tubos passaram a ser conhecidos como nanotubos de carbono de múltiplas camadas (*Multi-wall nanotubes-MWNTs*), veja Fig. 2.3. Dois anos após a descoberta dos MWNTs foram observados os nanotubos de carbono de uma única camada (*Single-wall nanotubes-SWNTs*), com um diâmetro da ordem de 12 Å [11, 21].

Os nanotubos têm despertado um grande interesse devido as propriedades mecânicas e eletrônicas. O nanotubo 'e um dos materiais mais resistentes conhecidos na natureza [22] do ponto de vista eletrônico ele apresenta propriedades únicas, pois dependendo do diâmetro ou da quiralidade eles podem ser metálicos ou semicondutores [1, 23]. Ao

¹Em 1996, Robert F. Curl Jr., Sir Harold W. Kroto e Richard E. Smalley, ganharam o prêmio Nobel de Química pela descoberta dos fulerenos.

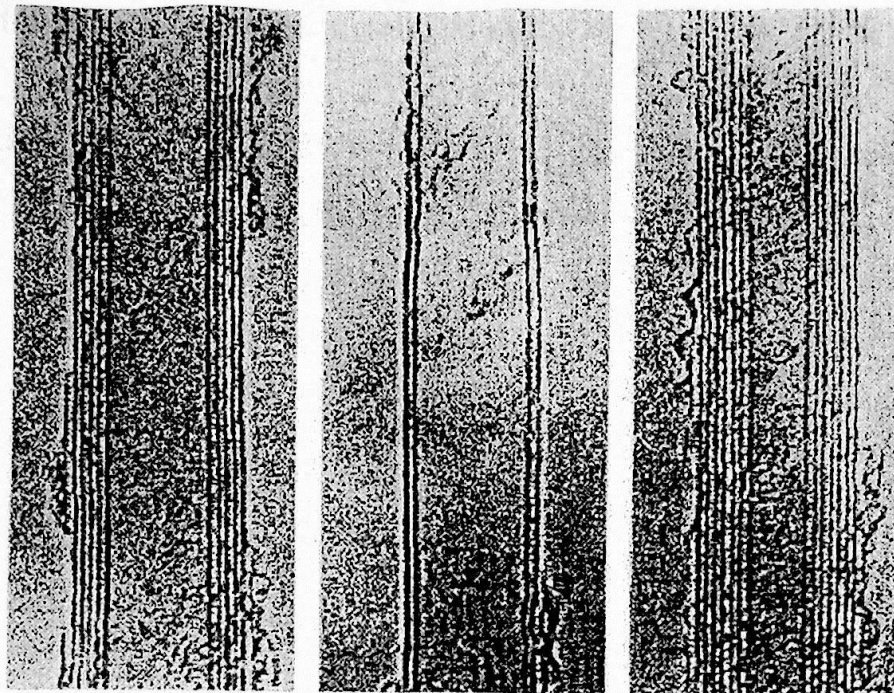


Figura 2.3: *Imagens obtidas pelo TEM, correspondendo aos nanotubos de múltiplas camadas (MWNTs) com vários diâmetros internos, d_i , e diâmetros externos, d_e , e N tubos coaxiais: a esquerda temos $N = 5$, $d_e = 67 \text{ \AA}$, no centro temos $N=2$ $d_e = 55 \text{ \AA}$, e na direita temos $N = 7$, $d_i = 23 \text{ \AA}$, $d_e = 65 \text{ \AA}$ [10].*

longo deste trabalho, discutiremos um pouco mais sobre as propriedades eletrônicas dos nanotubos.

2.3 Estrutura Atômica do SWNT

2.3.1 Espaço real

O nanotubo de uma única camada (SWNT) é uma folha de grafite (grafeno) enrolada, formando um cilindro. O grafeno é uma rede hexagonal (2D), com vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , onde $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3} a_{C-C} = 2.46 \text{ \AA}$, sendo a_{C-C} a distância entre os átomos de carbono é de $a_{C-C} = 1.42 \text{ \AA}$, Fig. 2.4. A estrutura atômica do nanotubo é unicamente definida pelo vetor quiral \vec{C}_h , que é uma combinação dos vetores primitivos do grafeno:

$$\vec{C}_h = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (n, m \text{ são inteiros, } 0 \leq |m| \leq n). \quad (2.1)$$

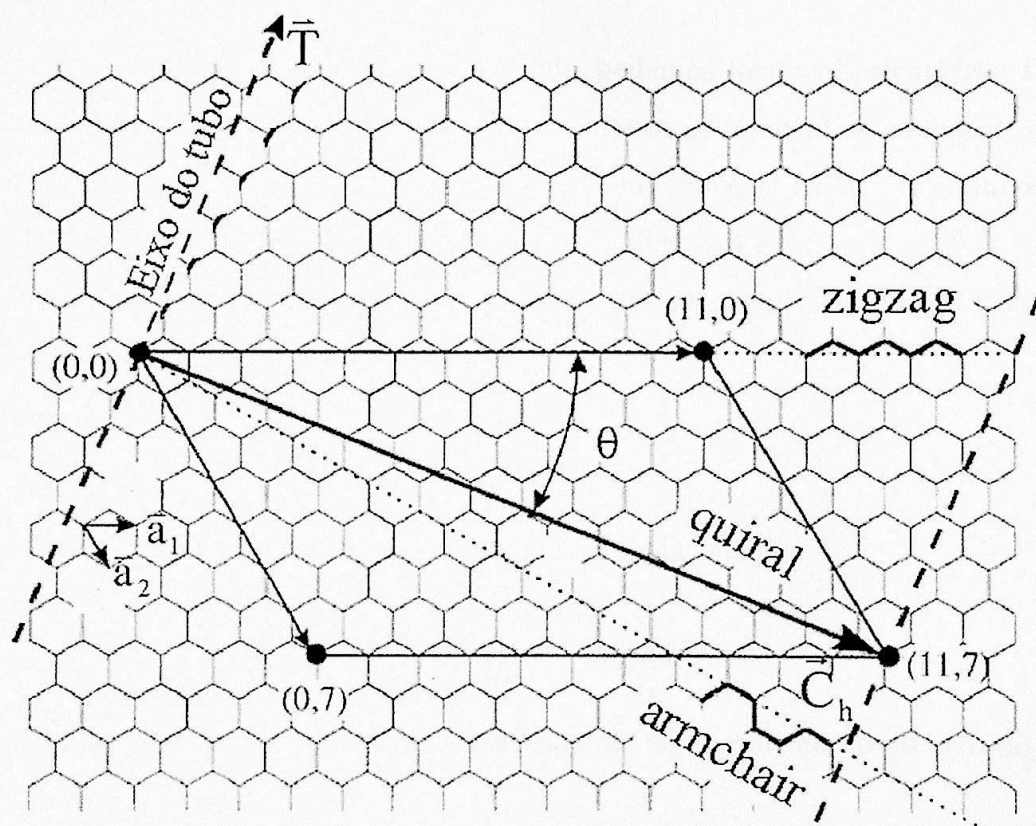


Figura 2.4: Ilustração do grafeno com o vetor quiral \vec{C}_h , vetor translação \vec{T} e o ângulo quiral θ .

A partir do vetor quiral \vec{C}_h , determinamos o diâmetro e o ângulo quiral do nanotubo [24]:

O diâmetro do nanotubo de carbono (d_t) é obtido pela razão L/π , onde $L = |\vec{C}_h|$ é o comprimento da circunferência do nanotubo,

$$d_t = \frac{L}{\pi} = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{\sqrt{\vec{C}_h \cdot \vec{C}_h}}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}. \quad (2.2)$$

O ângulo quiral θ , conhecido como quiralidade, é definido como sendo o ângulo formado entre os vetores \vec{C}_h e \vec{a}_1 ,

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

onde $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$, Fig. 2.4.

Portanto, ao enrolarmos as folhas de grafeno, podemos formar basicamente três tipos distintos de estruturas: Quando $\theta = 30^\circ$, formamos os nanotubos conhecidos como *armchair*, (n, n) ; se $\theta = 0^\circ$, formamos os nanotubos *zig-zag*, $(n, 0)$. Finalmente, se $0^\circ < \theta < 30^\circ$ formamos os nanotubos *quirais*, (n, m) , Figs. 2.4 e 2.5.

O vetor de translação \vec{T} é definido como sendo um vetor unitário de um nanotubo. Por definição, é um vetor normal ao vetor quiral \vec{C}_h .

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2), \quad (2.4)$$

onde t_1 e t_2 estão relacionados com os índices (n, m) , pela relação:

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R}, \quad t_2 = -\frac{2n + m}{d_R}. \quad (2.5)$$

A magnitude do vetor de translação \vec{T} corresponde ao comprimento do eixo do nanotubo e é dada por:

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

sendo que d_R é dado por:

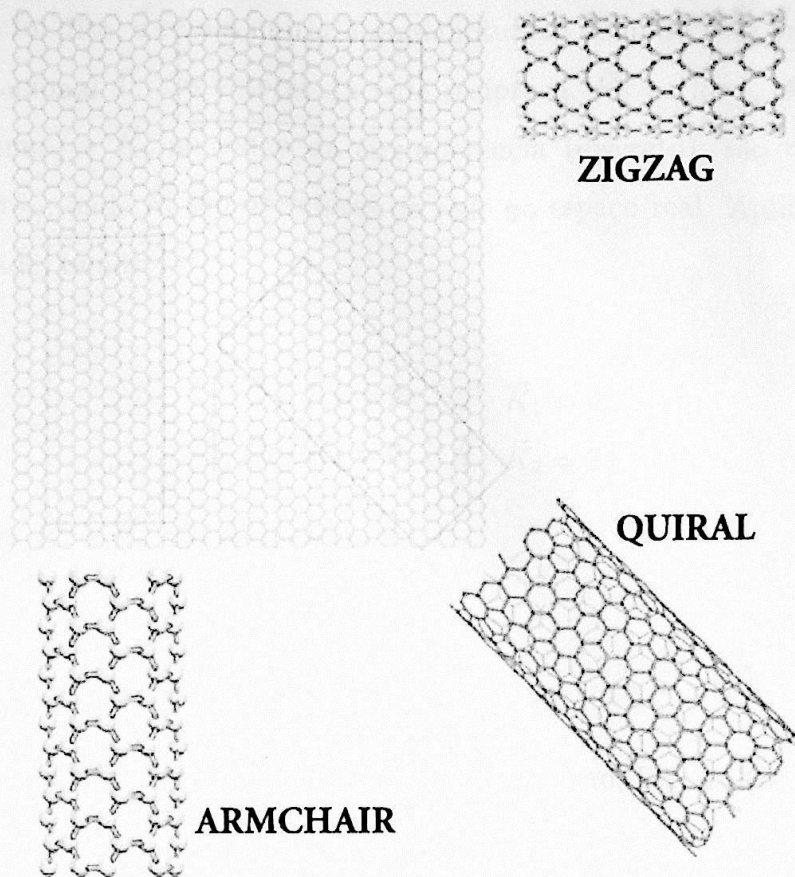


Figura 2.5: Nomeclatura dos nanotubos de carbono: zig-zag $(n, 0)$, quiral (n, m) e armchair (n, n) .

$$d_R = \begin{cases} d & \text{se } n - m, \text{ não for um múltiplo de } 3d, \\ 3d & \text{se } n - m, \text{ for um múltiplo de } 3d, \end{cases} \quad (2.7)$$

onde d é o máximo divisor comum de (n, m) .

A célula unitária de um nanotubo de carbono (1D) é definida pelo produto vetorial $\vec{C}_h \times \vec{T}$. O número de hexágonos por célula unitária (N) é definido pela razão entre a área da célula unitária do nanotubo, $|\vec{C}_h \times \vec{T}|$, e a área do hexágono, $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$, ou seja,

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R} = \frac{2L^2}{a^2 d_R}, \quad (2.8)$$

onde d_R é dado pela Eq. 2.7. Como há dois átomos de carbono em cada hexágono, Fig. 2.6, a célula unitária do nanotubo contém $2N$ átomos de carbono [24].

2.3.2 Espaço recíproco

Como já foi dito, a célula unitária do nanotubo é definida pelo vetor quiral \vec{C}_h e pelo vetor translacional \vec{T} . Os vetores da rede recíproca, \vec{K}_2 ao longo do eixo do nanotubo (quase-contínuo) e \vec{K}_1 ao longo da circunferência (discreto), são obtidos pela relação $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$, onde \vec{R}_i são os vetores da rede no espaço real. Aplicando as relações de ortogonalidade, temos:

$$\begin{cases} \vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = 2\pi, & \vec{T} \cdot \vec{K}_1 = 0, \\ \vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 = 0, & \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi. \end{cases} \quad (2.9)$$

Os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 são escritos como:

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N} \left(-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2 \right), \quad \vec{K}_2 = \frac{1}{N} \left(m \vec{b}_1 - n \vec{b}_2 \right), \quad (2.10)$$

onde, \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores da rede recíproca do grafeno, Fig. 2.6(b), que são dados por

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, 1 \right) \frac{2\pi}{a}, \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, -1 \right) \frac{2\pi}{a}. \quad (2.11)$$

2.4 Estrutura eletrônica

Para obtermos informações qualitativas da relação de dispersão ($E \times k$), utilizaremos o método *Tight-Binding* na sua formulação mais simples. Primeiramente, apresentamos a folha de grafite (grafeno).

2.4.1 O grafite (2D)

Como vimos na seção 2.1, o grafite é composto por camadas de grafeno (a distância entre as camadas de grafeno são da ordem de 3.35 Å) que se interagem fracamente [24]. Portanto, do ponto de vista eletrônico, o grafite pode ser considerado como um material 2D.

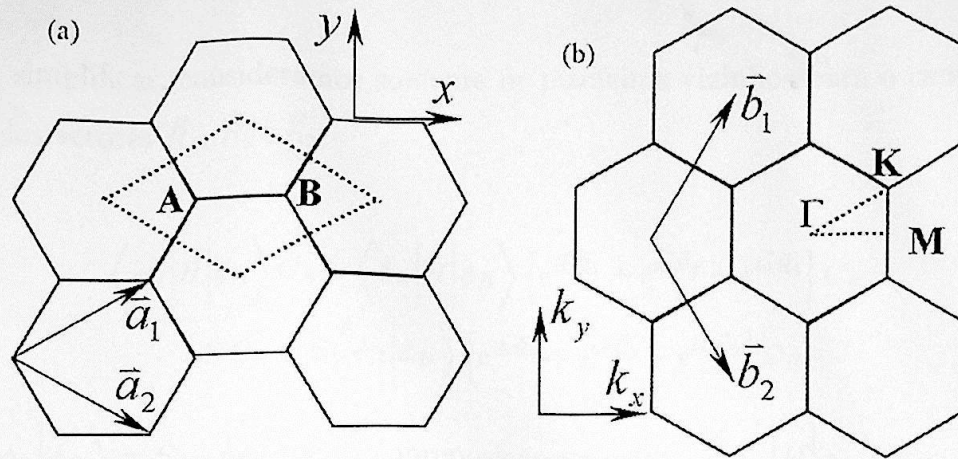


Figura 2.6: Ilustração do grafeno: (a) no espaço real, a linha pontilhada representa uma célula unitária com dois átomos por célula (A e B), (b) no espaço recíproco com os pontos: Γ (no centro do hexágono), M (no meio da ligação C-C) e o ponto K (sobre o átomo de C).

As três ligações σ do grafeno hibridizam na configuração sp^2 , enquanto que, o orbital $2p_z$ é perpendicular ao plano do grafeno fazendo ligações covalentes π .

A função de Bloch ψ [25] é dada por:

$$\left| \psi_A(\vec{r}) \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \left| \phi_A \right\rangle, \quad (2.12)$$

$$\left| \psi_B(\vec{r}) \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \left| \phi_B \right\rangle, \quad (2.13)$$

onde \vec{R} é o vetor (A, B). O autovetor resultante é dado por:

$$\left| \psi \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \left(\sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \left| \phi_A \right\rangle C_A + \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \left| \phi_B \right\rangle C_B \right). \quad (2.14)$$

Aplicando o autovetor, Eq.2.14, na equação de Schrödinger e multiplicarmos ambos os lados da equação por $\sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{k}\vec{R}'} \left\langle \phi'_A \right|$, obtemos

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k}(\vec{R}-\vec{R}')} \left\langle \phi'_A \right| H \left| \phi_A \right\rangle C_A + \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k}(\vec{R}-\vec{R}')} \left\langle \phi'_A \right| H \left| \phi_B \right\rangle C_B = \\ E \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k}(\vec{R}-\vec{R}')} \left\langle \phi'_A \right| \phi_A \rangle C_A + E \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k}(\vec{R}-\vec{R}')} \left\langle \phi'_A \right| \phi_B \rangle C_B. \end{aligned}$$

Para simplificar, consideramos somente os primeiros vizinhos para o centro A, denotados pelos vetores \vec{R}_1 , \vec{R}_2 e \vec{R}_3 ,

$$\begin{aligned} \langle \phi_A | H | \phi_A \rangle C_A + \langle \phi_A | H | \phi_B \rangle [e^{i\vec{k}\vec{R}_1} + e^{i\vec{k}\vec{R}_2} + e^{i\vec{k}\vec{R}_3}] C_B = \\ E C_A + E \langle \phi_A | \phi_B \rangle [e^{i\vec{k}\vec{R}_1} + e^{i\vec{k}\vec{R}_2} + e^{i\vec{k}\vec{R}_3}] C_B, \end{aligned} \quad (2.15)$$

onde $\langle \phi_A | \phi_B \rangle = S_{AB}$ é a matriz sobreposição (*overlap*), $\langle \phi_A | H | \phi_A \rangle \equiv \epsilon_{2p}$ é a energia do orbital $2p$ e $\langle \phi_A | H | \phi_B \rangle = t$ é a matriz transferência. O termo $e^{i\vec{k}\vec{R}_1} + e^{i\vec{k}\vec{R}_2} + e^{i\vec{k}\vec{R}_3} = f(\vec{k})$ é o fator de fase. Portanto, podemos reescrever a Eq. 2.15, como

$$[\epsilon_{2p} - E] C_A + [t f(\vec{k}) - E S_{AB} f(\vec{k})] C_B = 0. \quad (2.16)$$

Por outro lado, se multiplicarmos a Eq. 2.14 por $\sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{k}\vec{R}'} \langle \phi_B' |$, e considerarmos os primeiros vizinhos para o centro B, obtemos

$$(t f^*(\vec{k}) - E S_{AB}) C_A + (\epsilon_{2p} - E) C_B = 0. \quad (2.17)$$

Considerando que $S_{AB} = 0$, a equação secular será:

$$\det \begin{pmatrix} (\epsilon_{2p} - E) & t f(\vec{k}) \\ t f^*(\vec{k}) & (\epsilon_{2p} - E) \end{pmatrix} = 0$$

$$E_{g_{2D}}^{\pm}(\vec{k}) = \epsilon_{2p} \pm t \sqrt{(|f(\vec{k})|^2)}, \quad (2.18)$$

o sinal (+) representa as bandas ligantes (π) e o sinal (-) representa as bandas anti-ligantes (π^*). Retornando a função $f(\vec{k}) = e^{i\vec{k}R_1} + e^{i\vec{k}R_2} + e^{i\vec{k}R_3}$, onde

$$R_1 = \left(\frac{-a}{2\sqrt{3}}, \frac{a}{2} \right), \quad R_2 = \left(\frac{-a}{2\sqrt{3}}, \frac{-a}{2} \right), \quad R_3 = \left(\frac{a}{2\sqrt{3}}, 0 \right),$$

então, temos:

$$\sqrt{(|f(\vec{k})|^2)} = \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3} a k_x}{2}\right) \cos\left(\frac{a k_y}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{a k_y}{2}\right)}. \quad (2.19)$$

A relação de dispersão, $E_{g2D}^{\pm}(\vec{k})$, para os elétrons do grafeno, considerando $S_{AB} = 0$ e tomando como referência $\epsilon_{2p} = 0$, é dada por:

$$E_{g2D}^{\pm}(k_x, k_y) = \pm t \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3} a k_x}{2}\right) \cos\left(\frac{a k_y}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{a k_y}{2}\right)}. \quad (2.20)$$

Da Eq. 2.20 podemos calcular os níveis de energia do grafite. Se fizermos uma análise detalhada da densidade de estados do grafite verificamos que o grafite apresenta uma degenerescência no ponto K. Portanto, o grafite é considerado como um semicondutor de *gap-zero* [24].

2.4.2 Estrutura eletrônica dos nanotubo de carbono

A principal diferença entre o grafite e o nanotubo está associada com as condições de contorno. As condições de contorno ao longo do eixo do nanotubo são as mesmas do grafeno, já as condições de contorno periódicas ao longo da circunferência do nanotubo são finitas. Isto resulta que as funções de onda de Bloch selecionam alguns vetores de ondas discretos [1, 23].

Para um nanotubo *armchair* (n,n), temos:

$$L = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} = a n\sqrt{3}.$$

Os vetor de onda permitido na direção da circunferência do nanotubo é dado por

$$n\sqrt{3} a k_x = 2\pi q, \quad (q \text{ é um inteiro}). \quad (2.21)$$

Ao aplicarmos as condições de contorno, ao longo da circunferência do nanotubo, na relação de dispersão da energia do grafite, Eq. 2.20, obtemos a relação de dispersão do nanotubo *armchair*

$$E_q^{arm}(k) = \pm t \sqrt{1 \pm 4 \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)}, \quad (2.22)$$

onde,

$$-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}.$$

Para o nanotubo zig-zag (n,0), temos:

$$L = a \sqrt{n^2 + m^2 + nm} = a n.$$

Os vetor de onda permitido, na direção da circunferência do nanotubo, é dado por

$$n k_y a = 2 \pi q, \quad (q \text{ é um inteiro}). \quad (2.23)$$

A relação de dispersão do nanotubo *zig-zag* será

$$E_q^{zig}(k) = \pm t \sqrt{1 \pm 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3} k a}{2}\right) \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{q\pi}{n}\right)}, \quad (2.24)$$

onde,

$$-\frac{\pi}{a\sqrt{3}} < k < \frac{\pi}{a\sqrt{3}}.$$

Hamada et al. [1] mostraram que para os nanotubos *armchair* (n,n) os vetores de onda cruzam simultaneamente os pontos Γ e K da zona de Brillouin, caracterizando um nanotubo metálico. Para os nanotubos *zig-zag* (n,0) quando n for um múltiplo de 3,

alguns vetores de ondas irão cruzar o ponto K da zona de Brillouin, caracterizando um nanotubo de *gap-zero*. Para os casos em que n não for um múltiplo de 3, os vetores de ondas não cruzam os pontos K , logo os nanotubos apresentam um *gap*, a largura do *gap* depende do diâmetro do nanotubo, Figs. 2.7 (a), (b), (c) e (d). Portanto, as condições para que um nanotubo seja metálico ou semicondutor depende de uma combinação do vetor quiral \vec{C}_h , dada por:

$$\begin{cases} n - m = 3q & \text{metálico,} \\ n - m \neq 3q & \text{semicondutor, (q é um inteiro).} \end{cases} \quad (2.25)$$

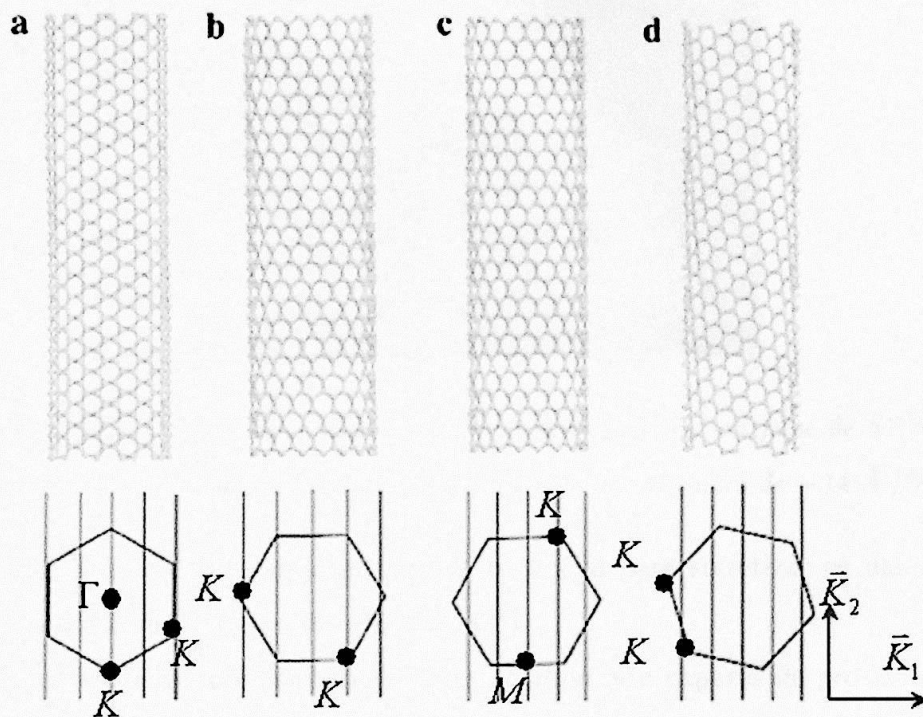


Figura 2.7: (a) Um (10,10) SWNT metálico, abaixo do nanotubo temos a representação da primeira Zona de Brillouin da folha de grafeno. As linhas verticais representam os estados eletrônicos, a mesma linha que cruza o ponto Γ intercepta os pontos K . (b) Um (12,0) SWNT, alguns estados eletrônicos cruzam os pontos K , apresentando um *gap zero*. (c) e (d) Temos um (14,0) e (16,7), respectivamente, os estados eletrônicos não cruzam os pontos K , apresentando um *gap* [26].

2.5 Síntese dos nanotubos de carbono

Nos últimos anos, houve um grande avanço nos métodos de crescimento dos nanotubos de carbono. Em 1992, Ebbesen e Ajayan [27] cresceram uma boa quantidade de MWNT de alta quantidade. Os MWNTs têm sido sintetizados e crescidos com um comprimento da ordem de $10 \mu m$ e com um diâmetro externo que varia de $4 - 30 nm$ [26]. Em 1993, Bethune et al. [21] conseguiram crescer uma boa quantidade de SWNT, através da técnica *arc-discharge* utilizando Co como catalisador. Smalley et al. [28] cresceram uma grande quantidade de SWNT, em uma escala de $1 - 10 g$, com uma alta qualidade, através da técnica *laser ablation* utilizando Ni e Co como catalisador, Fig. 2.8.

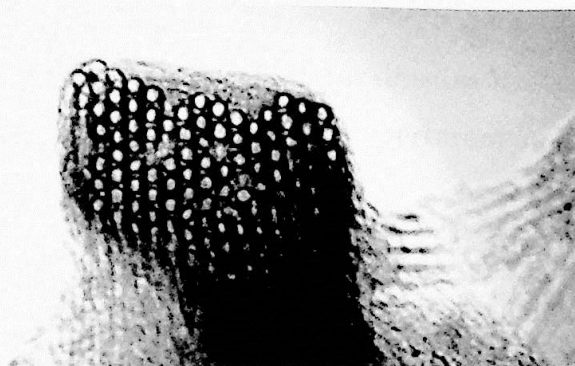


Figura 2.8: Imagem TEM (transmission electron microscopy) de um feixe de SWNTs. Cada círculo representa uma seção de corte de um SWNT com um diâmetro de $\sim 14 \text{ \AA}$ [28].

Outra técnica que apresenta um grande potencial para sintetizar os nanotubos é a técnica *Chemical Vapor Deposition* (CVD). [26].

Ambas as técnicas: *arc-discharge* e *laser ablation*, são capazes de produzir uma boa quantidade de nanotubos, mas estes nanotubos são produzidos misturados aleatoriamente e com várias impurezas. Atualmente, é possível crescer os nanotubos MWNT e SWNT sem impurezas e alinhados em uma certa direção [26, 29], Fig. 2.9. Mas até o momento não é possível controlar o diâmetro e a quiralidade dos nanotubos.

2.6 Aplicações e Motivação

Estudos relacionados com a adsorção de moléculas sobre os nanotubos de carbono

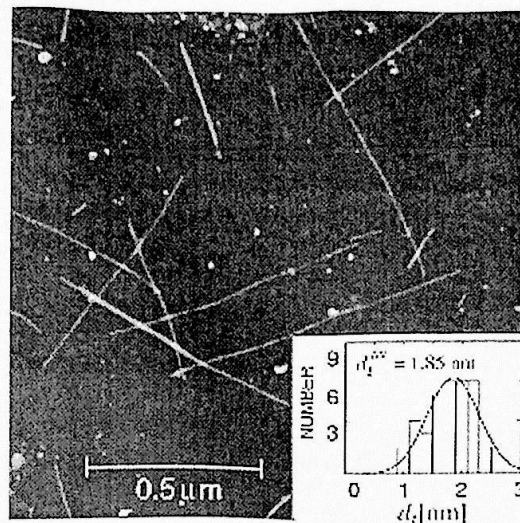


Figura 2.9: Imagem de AFM (atomic force microscopy) de SWNT isolados [29].

mostram que algumas moléculas podem alterar drasticamente as propriedades eletrônicas dos nanotubos [8, 9, 30, 31], estes resultados despertaram um grande interesse em utilizar os nanotubos para construir sensores.

Os nanotubos são fios unidimensionais que apresentam uma alta estabilidade química. Portanto, os nanotubos são ideais para ser usados como moldes (*templates*) ou substratos para obter nanofios metálicos [13, 32, 33]. Os nanofios metálicos podem ser obtidos através da deposição de átomos metálicos no nanotubo. Os estudos mostram que os átomos metálicos podem ser depositados fora [12, 13] ou dentro [32, 33] dos nanotubos.

Y. Zhang et al. [12] utilizaram a técnica *electron-beam deposition* para cobrir os nanotubos com vários metais (Ti, Ni, Pd, Au, Al e Fe). As imagens obtidas pelo TEM (*Transmission Electron Microscopy*) [12] mostram que Ti, Fig. 2.10(a), é capaz de cobrir completamente o nanotubo, formando um fio uniforme de Ti sobre o nanotubo. Ni e Pd, Figs. 2.10 (b) e (c) respectivamente, também são capazes de cobrir o nanotubo, no entanto, os fios apresentam algumas regiões desconectadas ao longo do nanotubo. Enquanto que Au, Al e Fe, Figs. 2.10 (d), (e) e (f) respectivamente, não são capazes de cobrir os nanotubos, formando aglomerados ao longo do nanotubo. Foi observado que os átomos de Au são capazes de migrar para certas regiões formando grandes aglomerados de Au (largura 60 nm) [12]. Estes resultados despertam um grande interesse, pois mostra que cada metal deve apresentar um tipo de interação com o nanotubo.

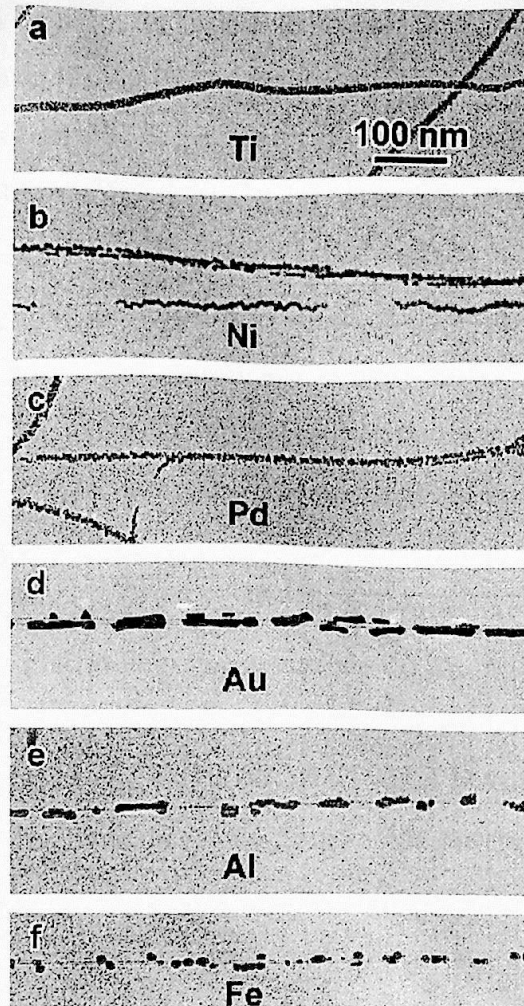


Figura 2.10: *Imagens TEM com 5 nm de (a) Ti, (b) Ni, (c) Pd, (d) Au, (e) Al, (f) Fe cobrindo os nanotubos de carbono (utilizando a técnica "electron-beam deposition") [12].*

Shu Peng et al. [14] analisaram a interação entre Ti e Al com o nanotubo, eles observaram que o sítio mais estável para Ti e Al adsorverem no nanotubo é sobre o sítio localizado no centro do hexágono, a energia de ligação estimada para o sistema (Ti-SWNT) é de $-2.27 eV$ e para o sistema (Al-SWNT) é de $-1.25 eV$. A barreira de salto para o Ti caminhar sobre o nanotubo é da ordem de $0.4 eV$ e para o Al é da ordem de $0.05 eV$. Já a frequência de salto estimada para Ti é da ordem de $5.57 \times 10^5 s^{-1}$ e para o Al é da ordem de $2.25 \times 10^{11} s^{-1}$ [14]. Estima-se que uma fraca energia de ligação, associada com uma alta taxa de difusão, favorecem o crescimento de aglomerados de metais sobre os nanotubos [12, 14]. No entanto, foi estimada uma energia de ligação (Fe-SWNT) de

$-2.14 eV$ e uma barreira de salto da ordem de $0.4 eV$ [15]. Este resultado indica que as informações obtidas da interação entre um único átomo com o nanotubo são incapazes de explicar o fenômeno da cobertura do nanotubo com metais. Portanto, acreditamos que a interação metal-metal sobre os nanotubos deve acrescentar uma importante regra neste fenômeno.

Este assunto torna-se mais interessante quando analisamos a interação entre metais e o grafite. Eric Ganz et al. [34] mostraram pelas imagens de STM (*Scanning Tunneling Microscope*) que monômeros de Ag, Al e Au estabilizam sobre um sítio β (um determinado sítio sobre um átomo de C que não está sobreposto a outro átomo de C nas folhas do grafeno vizinhos).

A barreira de salto estimada para o átomo de Au caminhar sobre o grafite é da ordem de $0.8 eV$. Segundo Ganz [34], a energia de ligação do átomo de Au deve ser um pouco maior do que $|E_b| \geq 0.8 eV$, embora outros autores [35] estimam que a energia de ligação do Au no grafite seja menor do que $-0.65 eV$. Heyraud e Metois [36, 37] estimaram que a energia de ligação de grandes ilhas de Au no grafite é da ordem de $E_b = -0.26 eV/\text{átomo}$.

Estes resultados nos motivaram a realizar um estudo sistemático da adsorção de átomos de Au no nanotubo. Nosso objetivo principal, neste trabalho, é estudar o estágio inicial da formação de aglomerados de Au sobre o nanotubo. Inicialmente, pretendemos determinar o sítio mais estável para que o átomo de Au seja adsorvido sobre um nanotubo metálico (6,6). Com isto, visamos estimar a energia de ligação, a barreira e a frequência de salto do átomo de Au sobre o nanotubo, assim como analisar as propriedades eletrônicas do sistema (Au-SWNT). Também estamos interessados em analisar a interação entre dois átomos de Au com o nanotubo, onde visamos analisar como as posições iniciais em que os átomos de Au são colocados sobre os nanotubos podem influenciar na formação de aglomerados de Au. Com este estudo, queremos compreender um pouco mais sobre o fenômeno da cobertura do nanotubo com átomos de Au, e abrir caminho para futuros estudos relacionados com a interação entre átomos de Au com o nanotubo de carbono.

Capítulo 3

Métodos e Procedimentos

Neste capítulo apresentamos de forma sucinta os métodos utilizados em nosso trabalho. Nos deteremos mais na descrição do código computacional SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*), baseado na teoria do funcional da densidade (DFT).

3.1 Teoria do Funcional da Densidade

A teoria do funcional da densidade (DFT) descreve um sistema de muitos elétrons interagentes e sujeitos a um potencial externo em termos da densidade eletrônica [16, 17]. A teoria é baseada nos teoremas de Hohenberg-Kohn [HK] [16]:

- i) A energia do estado fundamental de um sistema com N elétrons na presença de um campo externo é um funcional único da densidade eletrônica.
- ii) O funcional da densidade eletrônica é mínimo para a densidade correta do estado fundamental, mantendo a conservação do número de partículas do sistema.

O funcional da energia no estado fundamental é dado por:

$$E[\rho] = \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho], \quad (3.1)$$

o termo v_{ext} é o potencial externo, que também é um funcional da densidade eletrônica. O termo $F[\rho]$ representa um funcional da densidade, o qual está incluído a energia cinética

dos elétrons e todos os termos de troca e correlação (*exchange-correlation*). Este funcional pode ser escrito da seguinte forma¹:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho], \quad (3.2)$$

onde $T_s[\rho]$ é o funcional energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade $\rho(\vec{r})$. O segundo termo do lado direito da Eq.3.2 representa a interação de Coulomb entre os elétrons e é conhecido como energia de Hartree. O termo $E_{xc}[\rho]$ é o funcional de *troca-correlação*.

A energia do estado fundamental é obtida ao minimizar $E[\rho(\vec{r})]$, Eq. 3.1, com relação a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, mantendo o vínculo da conservação do número total de elétrons N ,

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N, \quad (3.3)$$

Portanto, temos:

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right\} = 0, \quad (3.4)$$

onde μ é o multiplicador de Lagrange que é introduzido devido ao vínculo Eq. 3.3. Ao desenvolvermos a Eq. 3.4 chegamos a um potencial efetivo, que também é um funcional da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Este potencial efetivo é conhecido como potencial de Kohn-Sham

$$v^{KS}[\rho] = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (3.5)$$

O primeiro termo do potencial de Kohn-Sham, $v_{ex}(\vec{r})$, representa o potencial externo. A parte do potencial externo que corresponde ao potencial do caroço será tratada por um pseudopotencial de norma-conservada. O segundo termo do potencial de Kohn-Sham

¹Neste trabalho usamos unidades de Hartree, $m_e = |e^-| = \hbar = 1$

corresponde ao potencial de Hartree. O último termo do potencial de Kohn-Sham corresponde ao potencial de troca e correlação. O potencial de troca e correlação depende do funcional de troca-correlação, E_{xc} , mas a forma exata deste funcional não é conhecida. Neste trabalho, vamos tratar o funcional de troca-correlação, E_{xc} , por uma aproximação da densidade local (LDA) [38],

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d\vec{r} \rho \epsilon_{xc}^{unif}[\rho], \quad (3.6)$$

assim como, por uma aproximação de gradientes da densidade (GGA) [39],

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), |\delta\rho(\vec{r})|) d\vec{r}. \quad (3.7)$$

Ao aplicar o potencial de Kohn-Sham, Eq. 3.5, na equação de Schrödinger de uma partícula, obtemos uma equação que também é um funcional da densidade,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}[\rho] \right] \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}), \quad (3.8)$$

onde

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2. \quad (3.9)$$

A Eq. 3.8 é conhecida como equação de Kohn-Sham. Para resolver a equação de Kohn-Sham é preciso conhecer o potencial de Kohn-Sham, mas existe um vínculo entre o potencial de Kohn-Sham e a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Portanto, a equação de Kohn-Sham deve ser resolvida autoconsistentemente, Fig. 3.1.

3.2 Pseudopotenciais

No átomo, os elétrons das camadas mais internas são denominados elétrons de caroço, que estão fortemente ligados ao núcleo, e quase não participam das ligações químicas. Os elétrons das camadas mais externas são denominados elétrons de valência e são responsáveis pela maioria das propriedades físicas e químicas dos átomos.

Como os autoestados de valência têm que ser ortogonais aos autoestados de caroço, isto faz com que os orbitais de valência oscilem fortemente nas regiões mais interna, próximo ao núcleo, isto requer para uma base de ondas planas um número muito grande delas, tornando o cálculo menos acessível.

Uma maneira de eliminar este problema seria criar um potencial fictício, um pseudopotencial, mais suave, gerando uma pseudofunção sem nodos na região do caroço. Este pseudopotencial é construído de tal forma que fora da região do caroço, delimitado por um raio de corte (R_c), tanto os pseudopotenciais quanto as pseudofunções sejam iguais ao caso real. Além disto, desejamos que estes pseudopotenciais, gerados do átomo isolado, sejam transferíveis para qualquer sistema, produzindo resultados precisos.

Ao longo deste trabalho, usamos pseudopotenciais gerados a partir de cálculos de primeiros princípios, dentro do esquema dos *pseudopotencias de norma-conservada*. Estes pseudopotenciais devem satisfazer as seguintes propriedades:

1) Os autovalores dos estados de valência do átomo descrito pelo pseudopotencial (pseudo-átomo) e do átomo descrito pelo potencial real (átomo real) devem ser iguais.

2) As funções de onda dos estados de valência do pseudo-átomo e do átomo real devem ser iguais para um raio (R) maior do que um raio de corte (R_c) a ser escolhido.

3) As integrais de 0 a R das densidades eletrônicas do pseudo-átomo e do átomo real devem ser iguais para $R > R_c$.

4) As derivadas logarítmicas das funções de onda do pseudo-átomo e do átomo-real e suas primeiras derivadas com relação à energia devem ser iguais para $R > R_c$.

A propriedade 3 garante, pelo teorema de Gauss, que os potenciais eletrostáticos do pseudo-átomo e do átomo real, fora da esfera de raio R_c , sejam idênticos. A propriedade 4 garante que as propriedades de espalhamento do pseudo-átomo e do átomo real serão reproduzidas com um erro mínimo nas regiões de interesse. Portanto, as propriedades 3 e 4 são fundamentais para que o pseudopotencial seja transferível.

Neste trabalho, usamos pseudopotenciais de norma-conservada proposto por Troullier-Martins [19], que está descrito com mais detalhes no apêndice A.

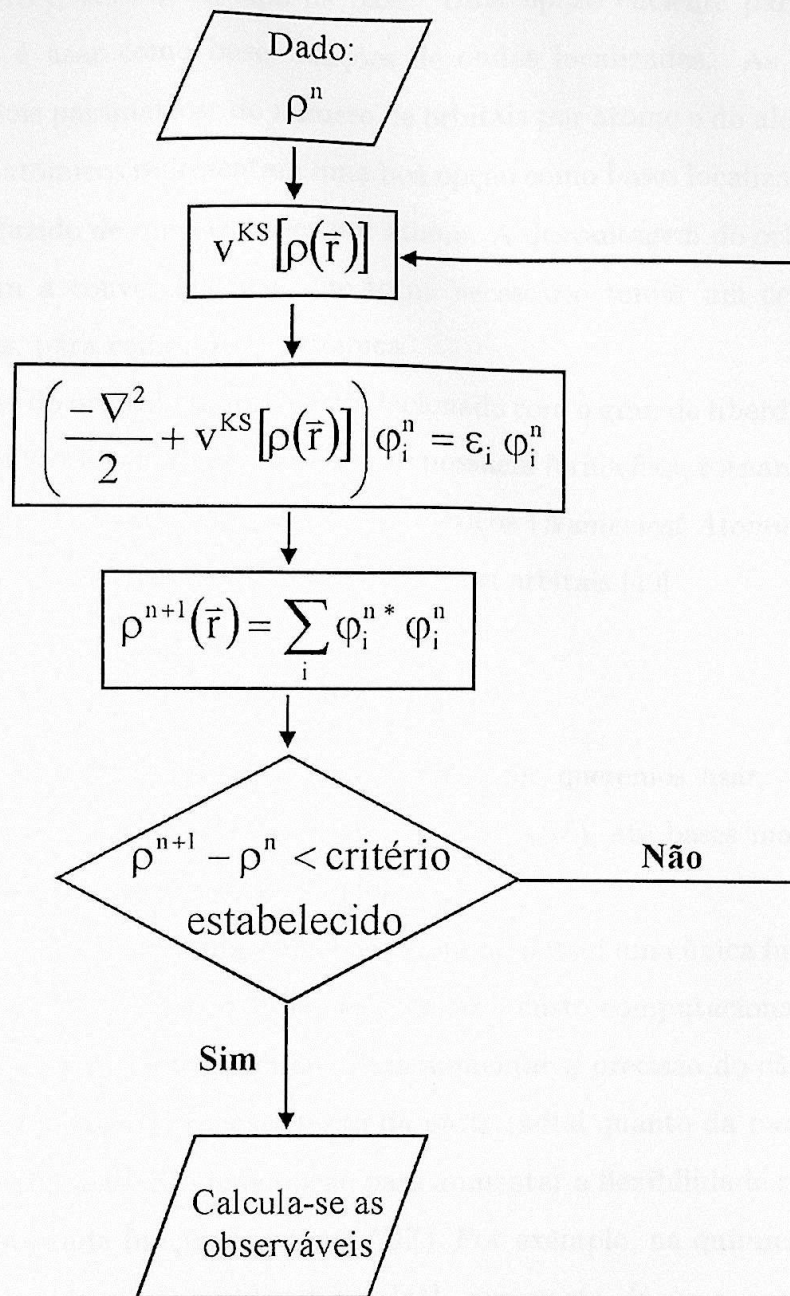


Figura 3.1: Diagrama da solução autoconsistente da equação de Kohn-Sham.

3.3 Funções Bases: orbital atômico numérico

A equação de Kohn-Sham, Eq. 3.8, pode ser resolvida ao expandir os orbitais de Kohn-Sham, $\varphi_i(\vec{r})$, em algum tipo de base. Uma opção eficiente para reduzir o custo computacional é usar como base, funções de ondas localizadas. As bases localizadas dependem de dois parâmetros: do número de orbitais por átomo e do alcance dos orbitais.

Os orbitais atômicos representam uma boa opção como bases localizadas, pois utilizam um número reduzido de funções bases por átomo. A desvantagem do orbital atômico está relacionado com a convergência, o que torna necessário tomar um certo cuidado para ajustar as bases, para cada espécie atômica.

A otimização do orbital atômico está relacionado com o grau de liberdade para modular a forma radial. Os orbitais do tipo gaussianas possuem forma fixa, tornando difícil otimiza-las. Por outro lado, os orbitais atômicos numéricos (*Numerical Atomic Orbitals-NAOs*) são mais flexíveis para modular a forma radial dos orbitais [40].

3.3.1 Número de orbitais por átomo

Com os *NAOs* podemos escolher o tipo de base que queremos usar, ou seja, podemos escolher bases mais simples, tal como uma *single- ζ* (SZ), até bases mais complexas, tal como *double- ζ* com polarização (DZP) [40].

Uma *single- ζ* (SZ), conhecida como base mínima, possui uma única função de momento angular por canal. Com uma SZ é possível baixar o custo computacional e obter cálculos mais rápidos, mas sem muita precisão. Para aumentar a precisão do cálculo é necessário aumentar a flexibilidade da função, tanto da parte radial quanto da parte angular.

Partindo de uma base SZ, uma opção para aumentar a flexibilidade radial desta base é adicionar uma segunda função por canal (DZ). Por exemplo, na química quântica utiliza o esquema conhecido como *split valence* [41], que parte de uma expansão gaussiana. A função gaussiana mais interna define a primeira função ζ , e a função gaussiana mais externa define a segunda função ζ . Outra proposta é definir a segunda função ζ como uma derivada em relação a ocupação da primeira função ζ [42]. Para aumentar a flexibilidade angular da base, a opção adotada é polarizar a base atômica. Portanto, podemos melhorar

a precisão dos cálculos, aumentando flexibilidade das bases, por exemplo, utilizando uma base dupla-zeta polarizada (DZP) [42].

3.3.2 Raio de corte dos orbitais- *Alcance*

Uma das grandes vantagens dos orbitais atômicos é o fato de serem estritamente localizados (após o raio de corte (r_c) as funções vão a zero). Isto faz com que o orbital seja invariante ao tamanho da célula e não interaja com os outros orbitais que estão acima do raio de corte (r_c). A desvantagem é que a energia não é mais uma magnitude variacional, produzindo instabilidades numéricas [42].

Um dos problemas das bases estritamente localizadas está relacionada com o alcance da base, ou seja, é necessário tomar um certo cuidado para definir o raio de corte (r_c) da base, para cada espécie atômica.

3.4 Código SIESTA

O código computacional SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [18] é um método autoconsistente desenvolvido dentro da teoria do funcional da densidade (DFT) [16], baseado na combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), sendo que não existe vínculo entre a forma radial e o alcance dos orbitais (que são tratados numericamente). A implementação do SIESTA baseia em aproximações típicas como o tratamento de troca-correlação (LDA [38] e GGA [39]). As interações dos elétrons de valência com o caroço atômico são descritas através de pseudopotenciais de norma-conservada [19]. As forças atômicas e o tensor *stress* são obtidos pelo teorema de Hellmann-Feynman e são usados como parâmetros para otimizar o sistema.

Para aumentar a precisão dos cálculos, no código SIESTA, é necessário realizar um estudo sistemático para ajustar alguns parâmetros, tais como: o Energy Cutoff, o número de pontos-k e o raio de corte (r_c) da base. O raio de corte (r_c) é definido por meio de uma energia de confinamento (E_S), ou seja, quanto maior a energia de confinamento (E_S), menor será o raio de corte (r_c) da base. [40].

3.4.1 Hamiltoniano Eletrônico

Dentro da aproximação do pseudopotencial, o Hamiltoniano de Kohn-Sham pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I V_I^{local}(\vec{r}) + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + V^H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}), \quad (3.10)$$

onde $\hat{T} = -\frac{1}{2}\nabla^2$ é o operador energia cinética, I é um índice para os átomos, $V^H(\vec{r})$ e $V^{xc}(\vec{r})(\vec{r})$ são os potenciais de Hartree e troca- correlação. $V_I^{local}(\vec{r})$ e \hat{V}_I^{KB} são as partes: local e não-local [43] do pseudopotencial do átomo I .

O potencial local V_I^{local} é de longo alcance e para elimina-lo, usa-se um potencial V_I^{atom} criado por uma densidade de elétrons atômico ρ_i^{atom} . Desta forma, o potencial resultante do *átomo neutro* (NA) tem a forma $V_i^{NA} \equiv V_i^{local} + V_I^{atom}$ e é zero para distâncias maiores do que um raio de corte r_c^i . Seja $\delta\rho(\vec{r})$ a diferença entre a densidade de elétrons

autoconsistente $\rho(\vec{r})$ e a soma das densidades atômicas $\rho^{atom} = \sum_I \rho_I^{atom}$, a $\delta\rho(\vec{r})$ gera um potencial eletrostático $\delta V^H(\vec{r})$. Então, o Hamiltoniano total pode ser re-escrito como

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + \sum_I V_I^{NA}(\vec{r}) + \delta V^H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}). \quad (3.11)$$

Os termos \hat{T} e $\sum_I \hat{V}_I^{KB}$ da Eq. 3.11 representam funções das distâncias interatômica. Os outros termos $\sum_I V_I^{NA}$, $\delta V^H(\vec{r})$ e $V^{xc}(\vec{r})$ representam a densidade eletrônica. A equação 3.11 é o Hamiltoniano de Kohn-Sham utilizado no código SIESTA [18]

Capítulo 4

Resultados

4.1 Método Computacional

Para estudarmos a interação entre átomos de Au com o nanotubo, vamos usar o código computacional SIESTA [18]. Como vimos, o código SIESTA é baseado na teoria do funcional da densidade (DFT) [16, 17], onde os orbitais de Kohn-Sham são expandidos em uma combinação de orbitais atômicos numéricos (NAOs), vamos usar uma base dupla-zeta polarizada (DZP), que são estritamente localizadas. O raio de corte (r_c) dos orbitais é definido por uma energia de confinamento, conhecido como *Energy Shift* (E_s). O funcional de troca e correlação é tratado por uma aproximação da densidade local (LDA) [38], e por uma aproximação de gradientes generalizados (GGA) [39]. O potencial do caroço será tratado por um pseudopotencial de norma-conservada, parametrizado por Troullier e Martins [19].

Para simular a interação entre átomos de Au com o nanotubo de carbono infinito e isolado, usamos o esquema de supercélula. Por exemplo, para evitar que os átomos de Au interajam com as suas imagens, vamos utilizar duas supercélulas: para estudarmos a interação de um átomo de Au com o nanotubo usamos uma supercélula ($25 \times 25 \times L_z$) Å, e para estudarmos a interação entre dois átomos de Au com o nanotubo usamos ($40 \times 40 \times L_z$) Å, sendo que, L_z corresponde ao comprimento do nanotubo. Portanto, para garantir que os átomos de Au não interajam com as suas imagens ao longo do nanotubo vamos

trabalhar com um nanotubo de 7.38 Å de comprimento. Inicialmente, realizamos uma série de testes para otimizar alguns parâmetros do cálculo [44]. A otimização estrutural do sistema é obtida quando as forças residuais forem menores do que 25 meV/Å. Nas seções 4.1.1 e 4.1.2 vamos otimizar o raio de corte das bases (DZP), assim como o comprimento da supercélula L_z .

4.1.1 Alcance das bases

Vamos trabalhar com bases "dupla- ζ polarizadas"(DZP), a otimização do alcance das funções bases (DZP) foi obtida pelo critério de convergência da energia de ligação (E_b) e da distância de equilíbrio entre os átomos. Como já comentamos, na seção 3.3.2, o código SIESTA utiliza uma energia de confinamento (E_s) para definir o raio de corte (r_c).

O raio de corte (r_c) da base (DZP) do átomo de Au foi definido pelo critério de convergência da energia de ligação (E_b) e pela convergência da distância de equilíbrio do dímero de Au, utilizando uma supercélula de $(25 \times 25 \times 7.5)$ Å. Realizamos quatro cálculos com diferentes *Energy Shift*, $E_s(Au) = \alpha$ ($\alpha = 70, 10, 5, 1$ meV), utilizando os funcionais LDA [38] e GGA [39]. A energia de ligação do Au_2 foi obtida pela equação:

$$E_{b,\alpha}(Au_2) = E_{T,\alpha}(Au_2) - 2E_{T,\alpha}(Au), \quad (4.1)$$

onde $E_{T,\alpha}(Au_2)$ é a energia total do dímero de Au e $E_{T,\alpha}(Au)$ é a energia total do átomo de Au isolado, calculadas com $E_s(Au) = \alpha$.

Na tabela 4.1, podemos observar que para um $E_s = 70$ meV ($r_c = 3.83$ Å), já temos uma convergência na distância de equilíbrio do Au_2 , para ambos os funcionais (LDA e GGA). Para os cálculos utilizando o funcional GGA, sem polarização de spin, quando variamos $E_s(Au) = 70$ meV ($r_c = 3.83$ Å) para $E_s(Au) = 1$ meV ($r_c = 5.72$ Å), obtemos uma redução na energia de ligação de 0.36 eV. Esta diferença é reduzida para $\Delta E_b(Au_2) = 0.16$ eV, quando calculamos a energia de ligação corrigindo os erros de superposição de bases (*basis set superposition error*- BSSE) [45]. Portanto, houve uma queda na energia de ligação de $\Delta E_b(Au_2) = 0.20$ eV, devido ao BSSE (o sinal negativo na energia de ligação (E_b) indica que o sistema está ligado). No entanto, a correção do BSSE torna desprezível

para um $E_S(Au)$ menor do que 10 meV .

Tabela 4.1: Relação entre a energia de ligação do dímero de Au, $E_b(Au_2)$ (eV), e a distância de equilíbrio (Au-Au), $d(\text{Au-Au})$ (Å), em função do *Energy Shift* $E_S(Au)$ (com bases DZP) para ambos os funcionais (LDA e GGA)

$E_S(\text{meV})$	LDA		GGA		
	$E_b(Au_2)$	$d(\text{Au-Au})$	$E_b(Au_2)$	$d(\text{Au-Au})$	$E_b^*(Au_2)$
70	-3.26	2.50	-2.77	2.56	-2.57
10	-2.94	2.52	-2.45	2.58	-2.43
5	-2.93	2.52	-2.43	2.59	-2.42
1	-2.91	2.52	-2.41	2.59	-2.41

Experimental: $E_b(Au_2) = -2.30 \text{ eV}$ $d(\text{Au} - \text{Au}) = 2.47 \text{ Å}$ [46]

* Cálculo com correção de superposição de bases (BSSE) [45], com GGA.

Para um $E_S(Au) = 1 \text{ meV}$, obtemos $E_b(Au_2) = -2.91 \text{ eV}$ (LDA) e $E_b(Au_2) = -2.41 \text{ eV}$ (GGA), que estão superestimados com relação aos valores experimentais: $E_b(Au_2) = -2.30 \text{ eV}$ [46]. É conhecido que, geralmente, o funcional LDA superestima a energia de ligação, enquanto que, o funcional GGA subestima a energia de ligação do sistema. Nossos resultados, no entanto, não estão consistentes com esta tendência geral. Esta discrepância pode ser corrigida ao fazer um cálculo com polarização de spin, já que este efeito tende a baixar a energia do átomo isolado de uma forma mais acentuada do que na molécula. Na tabela 4.2, comparamos o efeito da polarização de spin no cálculo da energia de ligação do dímero de Au (mantendo $E_S(Au) = 1 \text{ meV}$). A energia de ligação do Au_2 (com polarização de spin) é de $E_b^s(Au_2) = -2.64 \text{ eV}$ (LDA) e $E_b^s(Au_2) = -2.04 \text{ eV}$ (GGA), que está consistente com a tendência geral, esperada para os cálculos utilizando os funcionais LDA e GGA.

Portanto, o alcance das bases e a polarização de spin têm uma grande influência no cálculo da energia de ligação da molécula Au_2 , bases com um raio de corte não apropriado carregam um enorme erro.

Tabela 4.2: Diferença entre o cálculo da energia de ligação (E_b) do dímero de Au, com e sem polarização de spin, com um $E_s(Au) = 1 \text{ meV}$.

	$E_b(Au_2) \text{ (eV)}$	$E_b^s(Au_2) \text{ (eV)}$	$d^s(\text{Au-Au})(\text{Å})$
LDA	-2.91	-2.64	2.52
GGA	-2.41	-2.04	2.59

s= cálculo com polarização de spin.

Para otimizar o raio de corte (r_c) das bases do C, usamos um procedimento análogo ao que acabamos de apresentar. Definimos o raio de corte (r_c) da base (DZP) do C através do critério de convergência da energia de ligação (E_b), e da convergência da distância de equilíbrio do sistema (Au-SWNT). Neste caso, mantemos o *Energy Shift* do Au constante, e variamos o *Energy Shift* (E_s) do C, até obter um $E_s(C)$ ideal para o sistema. Portanto, vamos utilizar $E_s(C) = 30 \text{ meV}$.

4.1.2 Otimização da Supercélula

Para eliminar a interação entre os átomos de Au com as imagens ao longo do eixo do nanotubo, vamos trabalhar com um nanotubo de três células unitárias, na supercélula, com um total de 72 átomos e um comprimento de 7.38 Å . Como estamos trabalhando com uma supercélula fixa, e o comprimento da supercélula corresponde ao comprimento do nanotubo, só é possível obter uma otimização completa do nanotubo se variarmos o comprimento da supercélula.

O procedimento que utilizamos para otimizar o comprimento do nanotubo foi variar o comprimento de uma célula, contendo um nanotubo ($L'_z = 2.46 \text{ Å}$) (1 célula unitária), até obter um comprimento da célula (L'_z) que minimize a energia total do nanotubo. Na Fig. 4.1 está ilustrado o procedimento usado para otimizar o comprimento do nanotubo, utilizando o funcional GGA. O comprimento da supercélula, $L_z = 3L'_z$, que vamos trabalhar é de 7.50 Å (GGA).

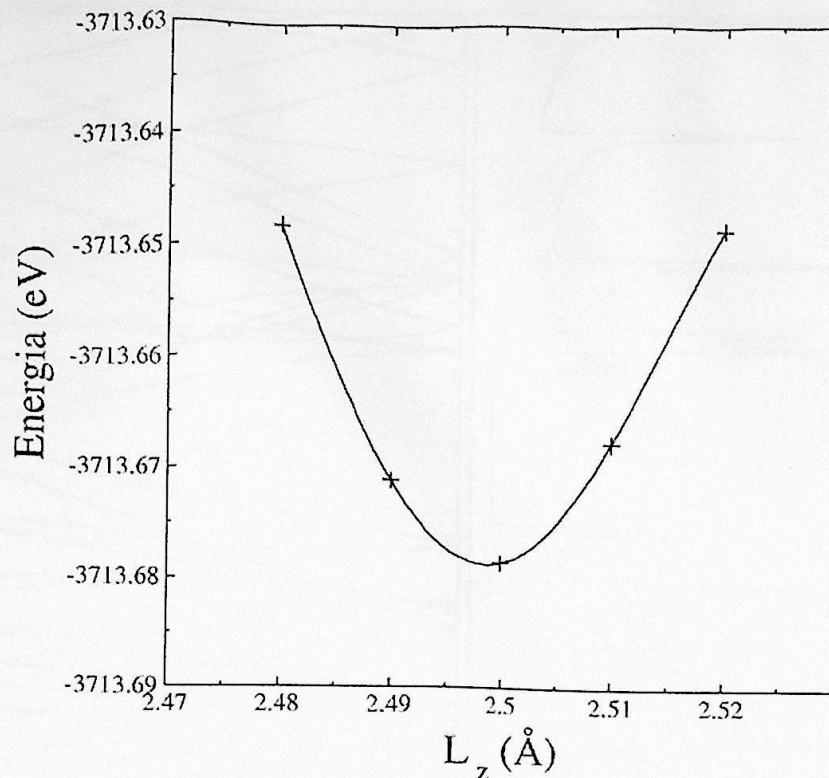


Figura 4.1: Relação da energia total do nanotubo de carbono (6,6) em função do comprimento da célula L'_z , usando o funcional GGA.

Portanto, para estudarmos a interação de um único átomo de Au com o SWNT, utilizamos uma supercélula com dimensões iguais a: $(25 \times 25 \times 7.43)$ Å e $(25 \times 25 \times 7.50)$ Å, para os funcionais LDA e GGA, respectivamente. Para o dímero de Au usamos $(40 \times 40 \times 7.50)$ Å para o funcional GGA.

Na Fig. 4.2 mostramos: as estruturas de bandas de energia, e a densidade total de estados (DOS) de um (6,6) SWNT, com 72 átomos (3 células primitivas), com um comprimento de 7.50 Å e com um diâmetro de 8.20 Å, usando o funcional GGA ($E_s(C) = 30$ meV).

4.2 Interação entre um átomo de Au com (6,6)SWNT

Para estudarmos o estágio inicial da formação de aglomerados de Au sobre o nanotubo, iniciamos os nossos trabalho estudando a adsorção entre um átomo de Au em quatro sítios

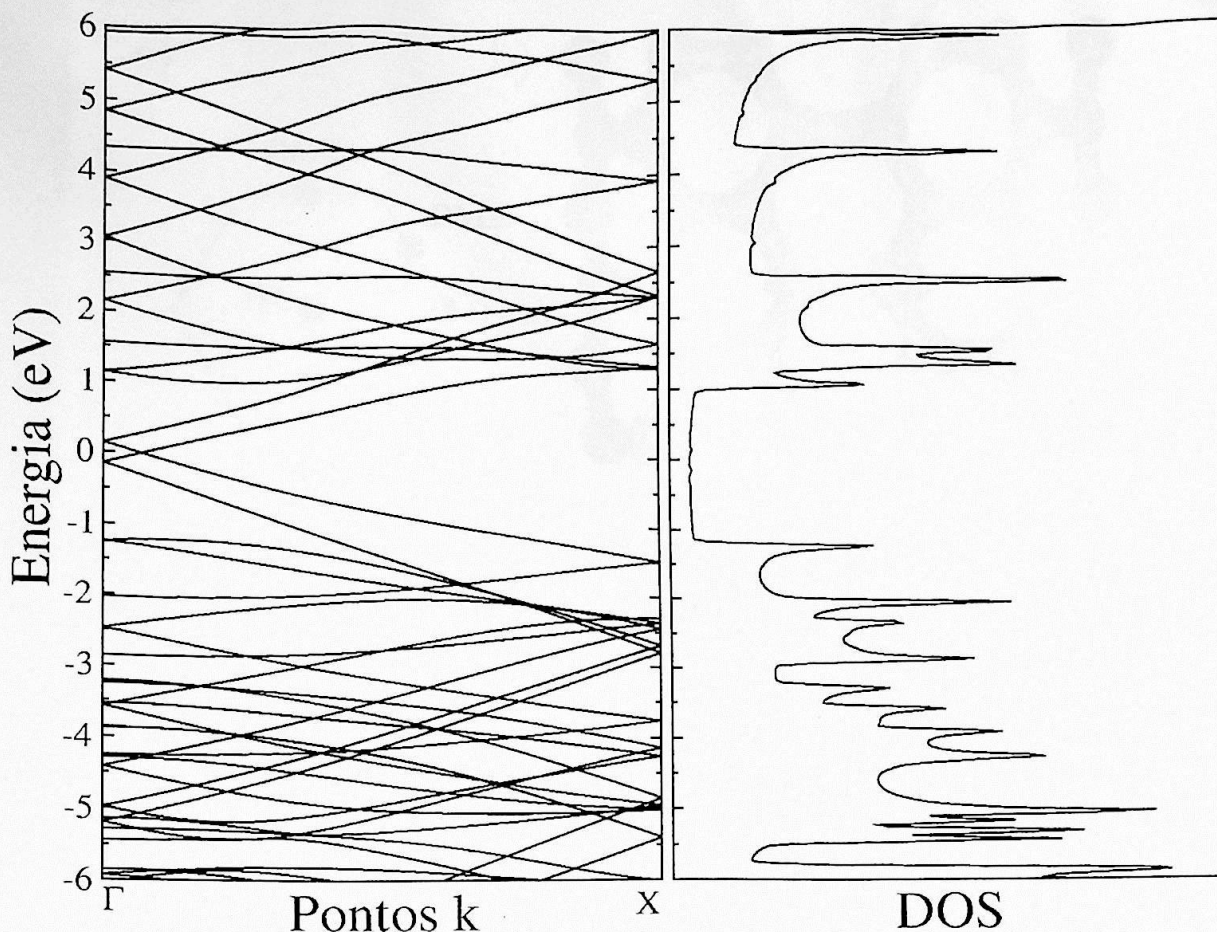


Figura 4.2: Estruturas de bandas de energia e a densidade total de estados (DOS) de um (6,6)SWNT isolado, o nível de Fermi está localizado no ponto 0 eV.

(S) especiais em um hexágono arbitrário do nanotubo, Fig. 4.3. Estes sítios são descritos por: (1) HC (*Hexágono Center Site*), localizado no centro do hexágono, devido à curvatura do nanotubo, este sítio tem como primeiros vizinhos os carbonos (C1, C2, C4 e C5). (2) BM1 (*Bond Middle 1 Site*), localizado no meio da ligação C-C perpendicular ao eixo do nanotubo, este sítio tem como primeiros vizinhos os carbonos (C1, C2). (3) BM2 (*Bond Middle 2 Site*), localizado no meio da ligação C-C que forma um zigzag ao longo do eixo do nanotubo, este sítio tem como primeiros vizinhos os carbonos (C2, C3). (4) DT (*Direct Top Site*), localizado sobre o átomo de carbono.

A energia de ligação (E_b) do átomo de Au adsorvido no sítio (S) do SWNT é calculado

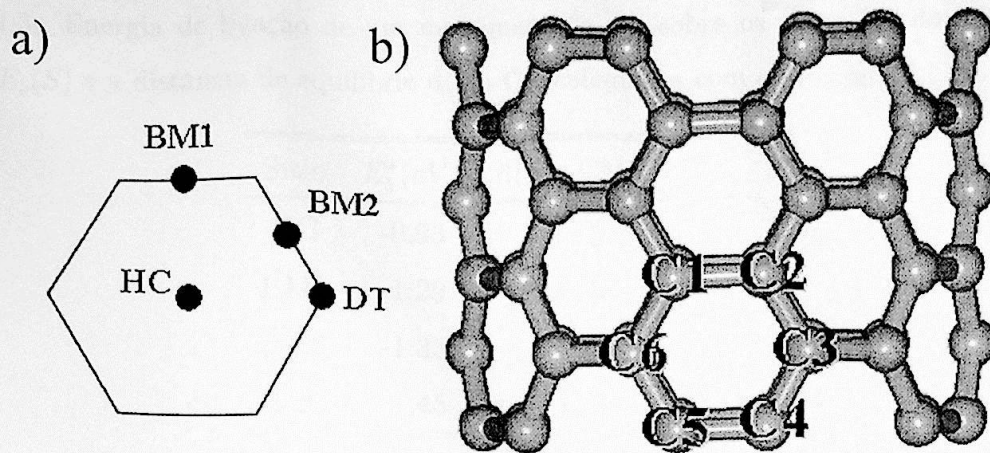


Figura 4.3: (a) esquema dos quatro sítios (HC, BM1, BM2, DT) de adsorção do átomo de Au no nanotubo, (b) ilustração do hexágono arbitrário (C1, C2, C3, ..., C6), no (6,6) SWNT.

pela equação:

$$E_b(S) = E_T[SWNT + Au(S)] - E_T(SWNT) - E_T(Au), \quad (4.2)$$

onde $E_T[SWNT + Au(S)]$ é a energia total do sistema (Au-SWNT) completamente relaxado, $E_T(SWNT)$ é a energia total do nanotubo isolado e $E_T(Au)$ é a energia total do átomo de Au isolado, na supercélula.

Inicialmente, usamos um *Energy Shift* de $E_s(C) = 100 \text{ meV}$ ($r_c = 2.99 \text{ \AA}$) e $E_s(Au) = 70 \text{ meV}$ ($r_c = 3.83 \text{ \AA}$), pois esses raios de corte tornam os cálculos mais acessíveis. Na tabela 4.3 obtemos que o sítio mais estável é o sítio DT. No entanto, encontramos uma energia de ligação de $E_b = -1.45 \text{ eV}$ (utilizando o funcional LDA), esta energia de ligação está acima do valor estimado experimentalmente para o grafite ($-0.25 < E_b < -0.80 \text{ eV}$) [34, 37].

Tomando como base os testes dos cálculos da energia de ligação do dímero de Au_2 , seção 4.1.1, temos três parâmetros que podem estar superestimando a energia de ligação do sistema (Au-SWNT): o alcance das bases, o termo de *troca-correlação* (LDA ou GGA) e o efeito da polarização de spin. Vamos verificar o efeito destes parâmetros no cálculo da energia de ligação do sistema (Au-SWNT), para os sítios: HC e DT.

Na tabela 4.4 estão os resultados dos cálculos utilizando os funcionais LDA e GGA, usando dois conjuntos de *Energy Shift*: $E_s(Au) = 70 \text{ meV}$ ($r_c = 3.83 \text{ \AA}$), $E_s(C) = 100 \text{ meV}$

Tabela 4.3: Energia de ligação de um monômero de Au sobre os sítios (S) do nanotubo de carbono $E_b(S)$ e a distância de equilíbrio $d(\text{Au-C})$, calculados com o funcional LDA.

Sítio	$E_b^*(eV)$	$d(\text{Au-C})(\text{Å})$
HC	-0.93	2.75
BM1	-1.29	2.29
BM2	-1.33	2.28
DT	-1.45	2.11

* $E_S(C) = 100 \text{ meV}$ e $E_S(\text{Au}) = 70 \text{ meV}$

($r_c = 2.99 \text{ Å}$) e $E_s(\text{Au}) = 1 \text{ meV}$ ($r_c = 5.72 \text{ Å}$), $E_s(C) = 30 \text{ meV}$ ($r_c = 3.57 \text{ Å}$). Para o funcional LDA, ao reduzir o Energy Shift das bases do Au e C, obtemos uma redução na energia de ligação do sistema (Au-SWNT) da ordem de 0.30 eV , para ambos os sítios. Para o funcional GGA, observamos que também ocorre uma redução na energia de ligação, só que esta redução varia de um sítio para outro. Por exemplo, para o sítio HC temos uma redução na energia de ligação de 0.23 eV , e para o sítio DT esta redução é de 0.37 eV .

Ao fixar $E_s(\text{Au}) = 1 \text{ meV}$ ($r_c = 5.72 \text{ Å}$), $E_s(C) = 30 \text{ meV}$ ($r_c = 3.57 \text{ Å}$) e variar o funcional de *troca-correlação* de LDA para GGA, observamos que também ocorre uma redução na energia de ligação do sistema (Au-SWNT), e esta redução varia de um sítio para o outro. Por exemplo, para o sítio DT ocorre uma redução na energia de ligação de 0.67 eV , e para o sítio HC, esta redução é de 0.42 eV . Existe também uma grande variação da distância Au-C, para o sítio DT ocorre um aumento da distância de equilíbrio (Au-C) de 0.10 Å (do LDA para o GGA), mas para o sítio HC este aumento é de 0.76 Å .

Finalizamos nossos testes, comparando dois cálculos da energia de ligação do sistema: sem e com polarização de spin, tabela 4.4 e 4.5, respectivamente, usando $E_s(\text{Au}) = 1 \text{ meV}$ e $E_s(C) = 30 \text{ meV}$. Observamos que ocorre uma redução na energia de ligação da ordem de 0.17 eV , quando calculamos a energia de ligação com polarização de spin, para ambos os funcionais LDA e GGA. Portanto, os três parâmetros que analisamos são fundamentais para a precisão do cálculo da energia de ligação.

Tabela 4.4: Influência dos funcionais LDA e GGA e do *Energy Shift* (E_s), para o cálculo da energia de ligação do átomo de Au sobre os sítios DT e HC, do nanotubo (sem polarização de spin).

		$E_s(C) = 100 \text{ meV}$		$E_s(C) = 30 \text{ meV}$	
		$E_s(Au) = 70 \text{ meV}$		$E_s(Au) = 1 \text{ meV}$	
		$E_b(eV)$	$d(\text{Au-C})(\text{Å})$	$E_b(eV)$	$d(\text{Au-C})(\text{Å})$
LDA	HC	-0.93	2.75	-0.60	2.80
	DT	-1.45	2.11	-1.13	2.12
GGA	HC	-0.41	3.08	-0.18	3.56
	DT	-0.83	2.19	-0.46	2.22

Como acabamos de mostrar, um raio de corte não apropriado para descrever os átomos pode acrescentar um erro na energia de ligação de $\sim 0.37 \text{ eV}$, para o sítio DT, mas este erro pode ser reduzido para $\sim 0.15 \text{ eV}$, quando corrigimos os Erros de Superposição de Bases (BSSE) [45]. Como vamos trabalhar no máximo com dois átomos de Au, decidimos usar um baixo *Energy Shift* para o átomo de Au, ($E_s(Au) = 1 \text{ meV}$, $r_c = 5.72 \text{ Å}$).

Recentemente, Giannozzi et al. [47] estudaram a molécula de O_2 e a interação do O_2 com um (8,0)SWNT, utilizando os funcionais LDA e GGA. Ao analisar alguns parâmetros do cálculo, e concluíram que os detalhes dos cálculos afetam drasticamente os resultados. Por exemplo, podem superestimar a energia de ligação da molécula e do sistema (O_2 -SWNT), bem como a transferência de carga do sistema. Eles observaram também que o fato de não incluir a polarização de spin nos cálculos podem afetar os resultados obtidos [47]. Portanto, este resultado está de acordo com os nossos testes.

É conhecido que, em geral, o funcional GGA estima melhor a energia de ligação do que o LDA. Como vimos, a polarização de spin é importante para o cálculo da energia de ligação sistema (Au-SWNT). Portanto, em nossos cálculos vamos trabalhar como funcional GGA e com polarização de spin.

Na tabela 4.5 podemos observar que os átomos de Au estão fracamente ligados ao

Tabela 4.5: Cálculo da energia de ligação do átomo de Au $E_b(S)$ adsorvido nos sítios HC, BM1, BM2 e DT de um (6,6)SWNT, veja Fig. 4.3. Todos os resultados foram obtidos com polarização de spin, para ambos os funcionais LDA [38] e GGA [39].

	LDA*		GGA*	
	$E_b(eV)$	$d(\text{Au-C})(\text{Å})$	$E_b(eV)$	$d(\text{Au-C})(\text{Å})$
HC	-0.43	2.80	-0.12	3.59
BM1	—	—	-0.18	2.52
BM2	-0.87	2.29	-0.25	2.47
DT	-0.96	2.12	-0.29	2.22

* $E_S(C) = 30 \text{ meV}$ e $E_S(\text{Au}) = 1 \text{ meV}$

SWNT, a distância de equilíbrio do átomo de Au adsorvido no sítio DT é de $d(\text{Au-C})=2.22 \text{ Å}$, com uma energia de ligação de $E_b = -0.29 \text{ eV}$ (GGA), Fig. 4.4 (a) e (b). Quando o átomo de Au está localizado sobre o centro do hexágono, sítio HC, ele afasta do nanotubo ficando a uma distância $d(\text{Au-C})= 3.59 \text{ Å}$, com uma energia de ligação $E_b = -0.12 \text{ eV}$, Fig. 4.4 (c) e (d). Esta distância de 3.59 Å , sugere que o átomo de Au quando está localizado no centro do hexágono, tende a não interagir com o nanotubo.

Quando o átomo de Au está sobre os sítios BM1 e BM2, Fig. 4.3(a), ocupam posições bastante instáveis, tal que ao aplicar um pequeno deslocamento no átomo de Au, este migra para o sítio DT. Com esta informação podemos pensar num modelo de difusividade do átomo de Au ao longo das ligações C-C.

Com estes resultados, tabela 4.5, podemos analisar os possíveis caminhos que o átomo de Au pode fazer sobre o nanotubo. Inicialmente, consideramos a hipótese de que o átomo de Au possa caminhar fora das ligações C-C. Para verificar esta hipótese, realizamos duas simulações: em uma o átomo de Au foi colocado em um sítio que corresponde ao ponto médio dos sítios HC e BM2, Fig. 4.3 (b), neste caso, observamos que o átomo de Au caminha na direção das ligações C-C, e em seguida, o átomo de Au caminha na direção do sítio DT (sobre o átomo de C), onde o sistema é otimizado. Na segunda hipótese,

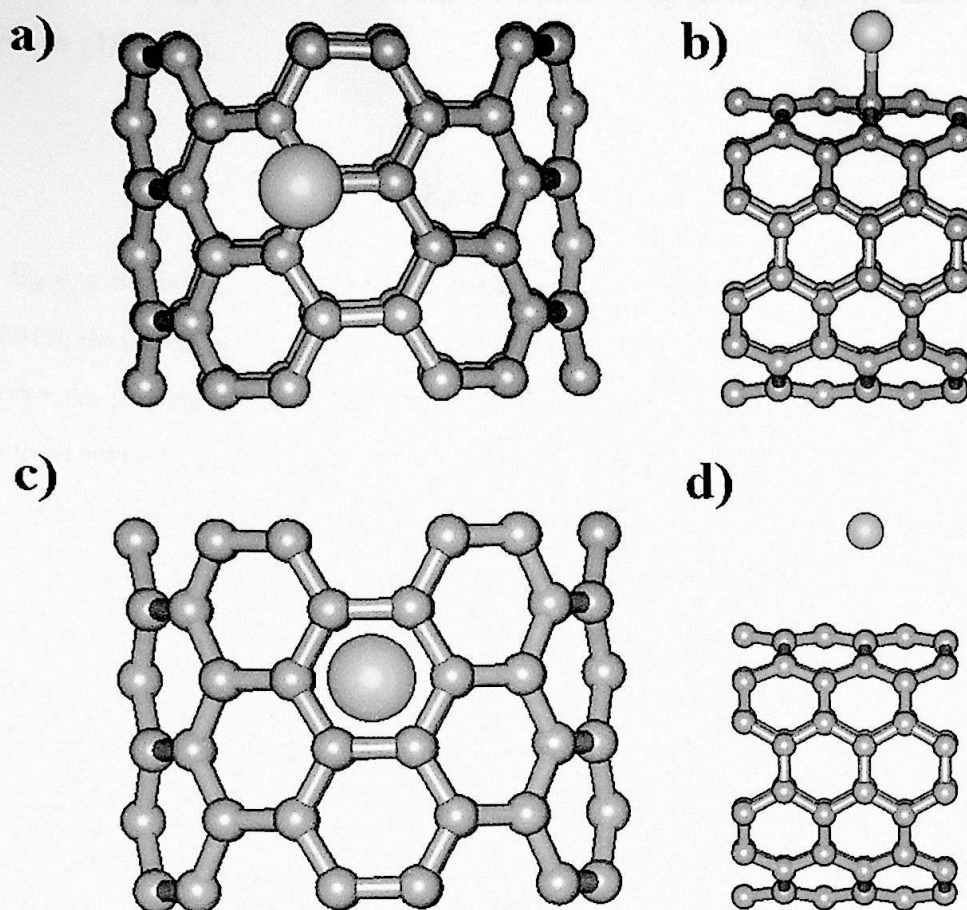


Figura 4.4: Ilustração do sistema (Au-SWNT) relaxado sobre o sítio DT: (a) visão superior e (b) visão lateral do nanotubo e, sobre o sítio HC: (a) visão superior e (b) visão lateral do nanotubo.

colocamos o átomo de Au sobre um sítio localizado no ponto médio dos sítios HC e DT, observamos que o átomo de Au caminha na direção ao sítio DT, onde o sistema é otimizado. Portanto, descartamos as hipóteses de que o átomo de Au possa caminhar fora das ligações C-C.

Diante desses resultados, estimamos a barreira de salto (E_d) do átomo de Au caminhado sobre as ligações C-C, perpendiculares ao eixo do nanotubo (caminho C1-C2, Fig. 4.3), e sobre as ligações C-C que formam um zigzag ao longo do eixo do nanotubo (caminho C2-C3, Fig. 4.3). Quando o átomo de Au caminha sobre as ligações C-C perpendiculares ao eixo (caminho C1-C2), estimamos uma barreira $E_d = 0.11 \text{ eV}$, e quando o átomo de Au caminha sobre as ligações C-C que formam um zigzag ao longo do eixo

do nanotubo (caminho C2-C3), estimamos uma barreira $E_d = 0.04 \text{ eV}$. Com estas barreiras de salto (E_d) podemos calcular a frequência de salto (Γ_d), utilizando a equação de Arrhenius (1D) [48],

$$\Gamma_d = \nu e^{-E_d/kT}, \quad (4.3)$$

onde E_d é a barreira de salto, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e ν é a frequência de tentativa, que foi estimada por uma aproximação de um oscilador harmônico, da curva de potencial ao longo dos caminhos C1-C2 e C2-C3, ilustrado na Fig. 4.5. A frequência estimada (ν) é da ordem de $\nu = 1 \sim 5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$. Considerando uma $T = 300 \text{ K}$ (temperatura ambiente), estimamos uma frequência de salto de $\Gamma_d = 1.02 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$, ao longo da ligação C-C, zig-zag ao eixo do nanotubo (C2-C3) e uma frequência de salto de $\Gamma_d = 6.96 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, ao longo da ligação C-C, perpendicular ao eixo do nanotubo (C1-C2).

Peng et al. [14] estudaram a interação entre Al-SWNT e Ti-SWNT, eles observaram que o sítio mais estável para o Al e Ti ser adsorvido sobre o nanotubo é um sítio localizado no centro do hexágono, sítio HC. A barreira de salto (E_d) estimada para o Al foi de $E_d = 0.05 \text{ eV}$, e a para o Ti foi de $E_d = 0.4 \text{ eV}$. A frequência de salto estimada para Al $\Gamma_d = 2.25 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$, e para Ti é de $\Gamma_d = 5.57 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Segundo Peng, uma baixa barreira de nucleação (devido a uma fraca interação entre Al-SWNT), e uma alta taxa de difusão dos átomos de Al, favorece a formação de aglomerados de Al, através de um processo de ativação térmica [14]. O que justificaria a formação de aglomerados de Al sobre os nanotubos.

4.3 Propriedades Eletrônicas: Au-SWNT

Nossos resultados mostram que o sítio mais estável para o átomo de Au adsorver sobre o nanotubo é um sítio localizado sobre o átomo de C, sítio DT, e que o átomo de Au afasta do nanotubo, quando ele está sobre um sítio localizado no centro do hexágono, tabela 4.5. Vamos analisar a estrutura eletrônica do sistema (Au-SWNT), com o átomo de Au sobre os sítios HC e DT, Fig. 4.3.

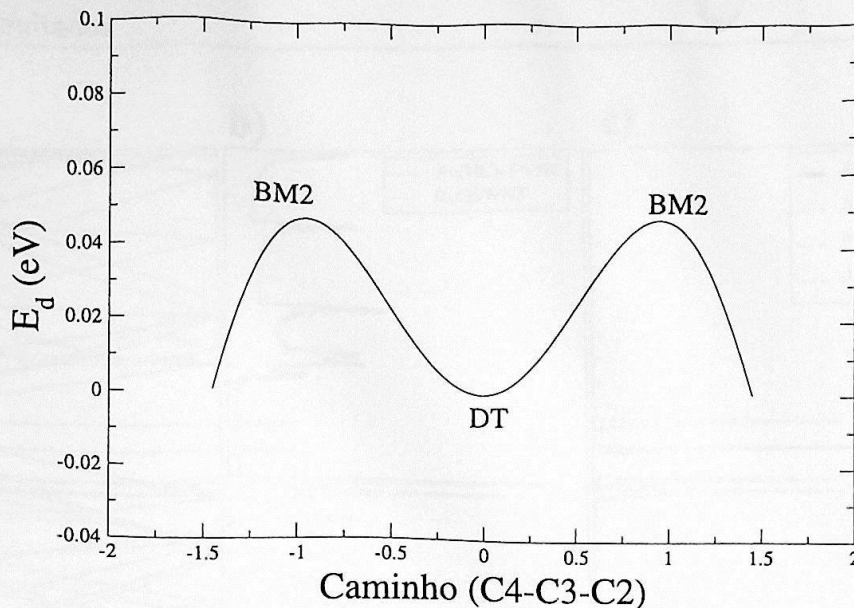


Figura 4.5: Ilustração de uma curva de potencial de um átomo de Au ao longo das ligações C4-C3-C2, Fig. 4.3 (b) (o sítio DT foi colocado como referência 0 eV).

Na Fig. 4.6 apresentamos: (a) as estruturas de bandas de energia, (b) a densidade de estados eletrônicos (DOS) e (c) a projeção da densidade de estados (PDOS) do átomo de Au do sistema (Au(HC)-SWNT) (o nível de Fermi localizado no ponto 0 eV). Quando sobrepomos a densidade de estados (DOS) do sistema (linha sólida) com a densidade de estado (DOS) do nanotubo isolado (linha tracejada), Fig. 4.6(b), notamos a presença de alguns estados localizados. Ao analisar a PDOS do átomo de Au do sistema (Au(HC)-SWNT), Fig. 4.6 (c), verificamos que os estados do átomo de Au próximos do nível de Fermi, correspondem aos estados de caráter 6s (*up e down*), já os estados do átomo de Au próximos ao nível de energia -1.2 eV, Fig. 4.6 (c), correspondem aos estados de caráter 5d (*up e down*).

Na Fig. 4.7 apresentamos: (a) as estruturas de bandas, (b) a densidade de estados (DOS) e (c) a projeção da densidade de estados (PDOS) do átomo de Au do sistema (Au(DT)-SWNT) (com nível de Fermi localizado no ponto 0 eV). Quando sobrepomos a DOS do sistema (linha sólida) com a DOS do nanotubo isolado (linha tracejada), Fig. 4.7(b), notamos que os estados eletrônicos do átomo de Au interagem com os estados do nanotubo. Ao analisar a PDOS do átomo de Au do sistema (Au(DT)-SWNT), Fig.

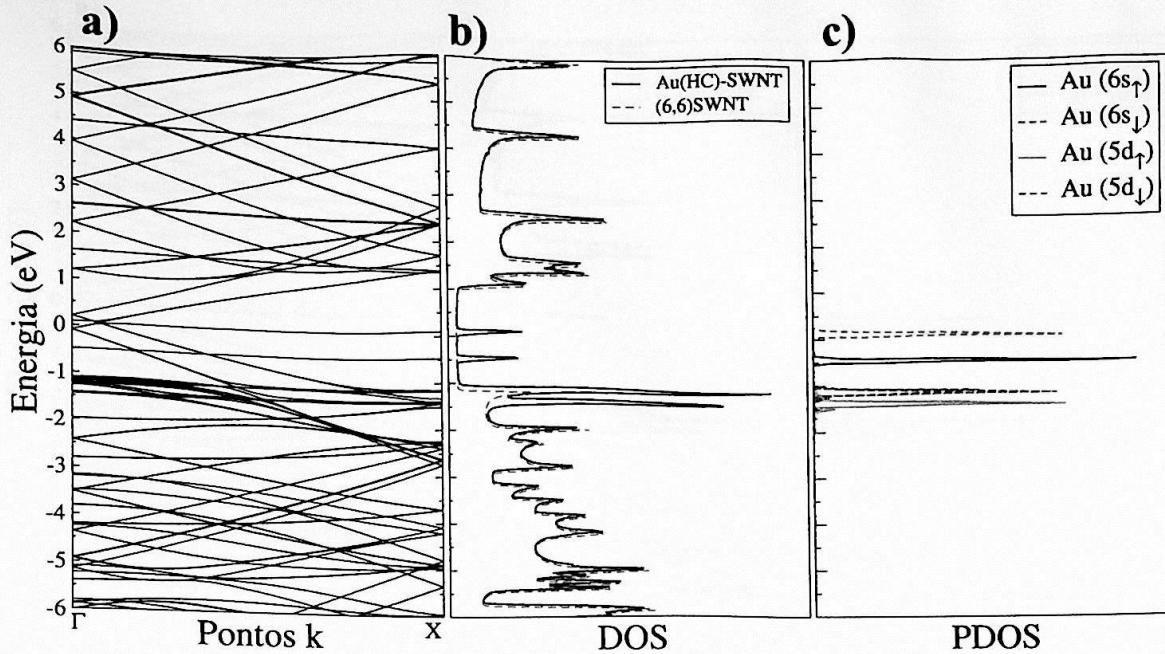


Figura 4.6: (a) estrutura de bandas, (b) densidade total de estados (DOS) do sistema (Au(HC)-SWNT) relaxado (linhas sólidas) sobreposta a DOS de um nanotubo isolado (linha tracejada) e (c) projeção da densidade de estados (PDOS) do átomo de Au, o nível de Fermi está localizado no ponto 0 eV.

4.7(c), verificamos que os estados eletrônicos do átomo de Au próximos do nível de Fermi correspondem aos estados de caráter 6s, já os estados eletrônicos do átomo de Au localizados no intervalo de energia -2.0 eV a -3.0 eV correspondem aos estados de caráter 5d. Entretanto, não existe mais um *split* entre os estados *up* e *down* do átomo de Au do sistema.

Ao comparar a PDOS do átomo de Au isolado, Fig 4.8(a), com a PDOS do átomo de Au do sistema, para os casos: Au(HC)-SWNT e Au(DT)-SWNT, Fig. 4.8(b) e 4.8(c), respectivamente. Verificamos que o átomo de Au, quando está sobre o sítio HC, Fig. 4.8 (b), mantém as mesmas características do átomo de Au isolado (atômico), ou seja, quase que não interage com o nanotubo. Enquanto que, o átomo de Au, sobre o sítio DT, perde toda a sua característica atômica, Fig. 4.8 (c), ocorrendo uma degenerescência dos estados *up* e *down*.

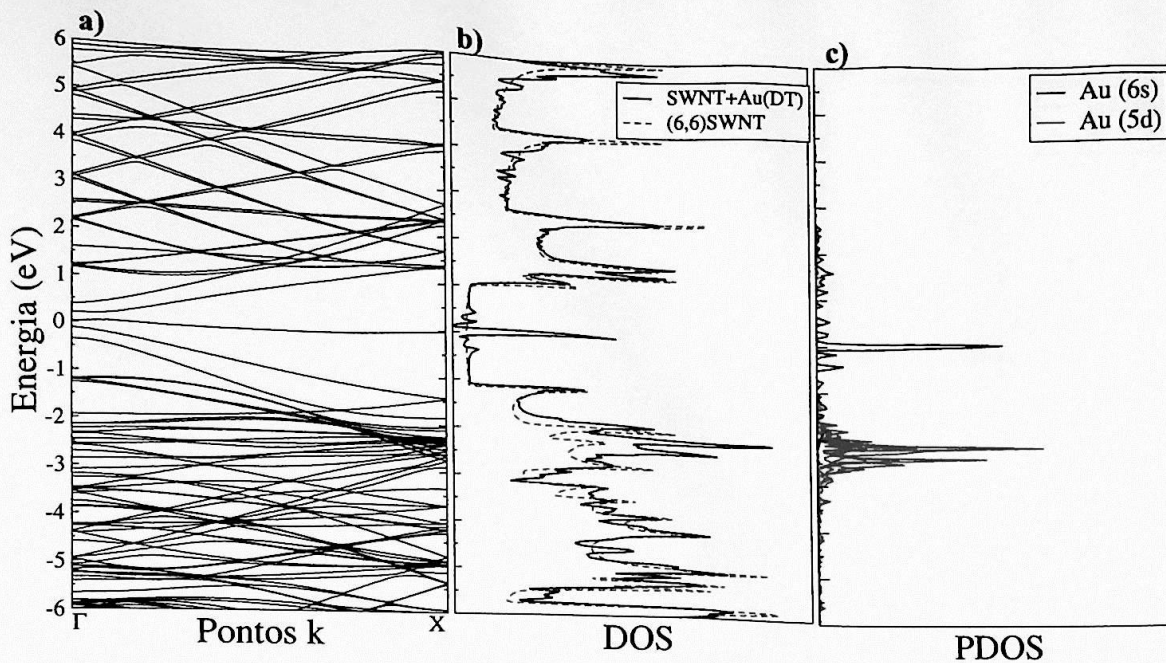


Figura 4.7: (a) estruturas de bandas de energia, (b) densidade total de estados (DOS) do sistema (SWNT+Au(DT)) (linhas sólidas) sobreposta a DOS do nanotubo isolado (linha tracejada) e (c) projeção da densidade de estados (PDOS) do átomo de Au. O nível de Fermi está localizado no ponto 0 eV.

Ao analisar a densidade de carga do sistema Au(HC)-SWNT, para uma certa escala¹, Fig. 4.9(b), não observamos uma interação entre o átomo de Au e o nanotubo. Portanto, podemos concluir que o átomo de Au tende a desligar do nanotubo quando se aproxima do centro do hexágono. Por outro lado, o átomo de Au tende a ligar com o nanotubo quando se aproxima dos átomos de C, Fig. 4.10(b). Ao analisar a população de Mulliken do sistema, observamos que ocorre uma pequena transferência de elétrons do nanotubo para o átomo de Au.

Para finalizar o nosso estudo do sistema Au-SWNT vamos verificar a hipótese do átomo de Au estar interagindo com a sua imagem ao longo do eixo do nanotubo. Para verificar esta hipótese, aumentamos o comprimento do nanotubo de 7.5 Å para 10.0 Å e analisamos a adsorção de um átomo de Au sobre sítio DT do nanotubo. A energia de

¹Vamos manter esta escala para todos os gráficos da densidade de carga que iremos apresentar neste trabalho.

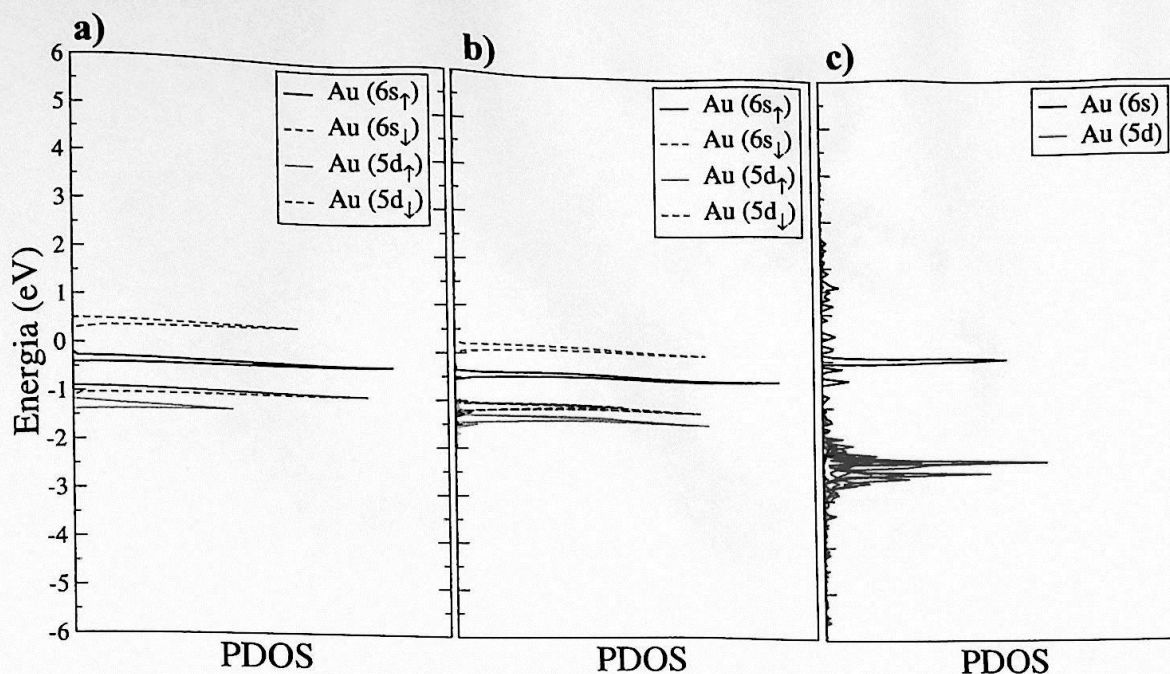


Figura 4.8: (a) *Projeção da densidade de estados (PDOS) do átomo de Au isolado*, (b) *PDOS do átomo de Au do sistema (Au(HC)-SWNT)* e (c) *PDOS do átomo de Au do sistema (Au(DT)-SWNT)*.

ligação do átomo de Au adsorvido no sítio DT do nanotubo (com 10 Å de comprimento) é de $E_b(DT) = -0.29 \text{ eV}$ e distância de equilíbrio $d(\text{Au-C}) = 2.22 \text{ \AA}$. As estruturas de bandas são semelhantes do que foi obtido para o sistema (com $L_z = 7.50 \text{ \AA}$). Então, descartamos a hipótese da interação Au-Au em nossas análises.

Portanto, concluímos que ocorre uma fraca interação entre Au-SWNT, e existe uma pequena barreira de difusão do átomo de Au ao longo das ligações C-C, resultando em uma alta difusividade para que os átomos de Au caminhem ao longo das ligações C-C.

4.4 Interação entre um dímero de Au com um (6,6)SWNT

Para estudarmos a interação entre dois átomos de Au com o nanotubo, vamos considerar seis possíveis configurações em que podemos colocar os átomos de Au sobre um hexágono arbitrário do nanotubo. Como mostramos na seção 4.2, o átomo de Au prefere ficar sobre os átomos de C e existe uma pequena barreira de difusão do átomo de Au

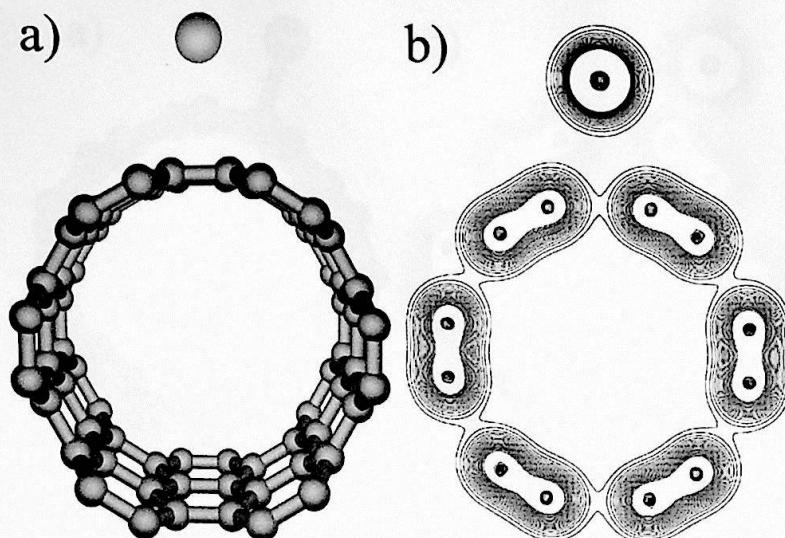


Figura 4.9: (a) Ilustração do sistema $(Au(HC)-SWNT)$, (b) densidade de carga do sistema.

sobre as ligações C-C. Vamos utilizar esta informação para colocar os átomos de Au sobre o nanotubo. Escolhemos cinco combinações para colocar o átomo de Au sobre os átomos de C, em um hexágono, descrito por: (1) (C1,C2), (2) (C1,C3), (3) (C1, C5), (4) (C1, C6) e (5) (C3, C6), Fig. 4.11, outra combinação adotada foi colocar cada átomo de Au sobre um sítio que corresponde aos pontos médios das ligações C1-C2 e C4-C5, denotados por (6) (C1/2, C4/5), Fig. 4.11. Calculamos a energia de ligação dos átomos de Au no nanotubo por dois caminhos: (1) Considerando que dois átomos de Au sejam colocados, isoladamente, no nanotubo ($E_b^{isol}(Au_2-SWNT)$) e (2) Considerando que o dímero de Au seja colocado no nanotubo ($E_b^{dim}(Au_2-SWNT)$). As equações ($E_b^{isol}(Au_2-SWNT)$) e ($E_b^{dim}(Au_2-SWNT)$) são dadas por:

$$E_b^{isol}(Au_2-SWNT) = E_T[SWNT + Au_2] - E_T(SWNT) - 2E_T(Au), \quad (4.4)$$

$$E_b^{dim}(Au_2-SWNT) = E_T[SWNT + Au_2] - E_T(SWNT) - E_T(Au_2), \quad (4.5)$$

onde os primeiros termos do lado direito das Eqs. 4.4 e 4.5, $E_T[SWNT + Au_2]$, representam a energia total do sistema (Au_2-SWNT) completamente relaxado, $E_T(SWNT)$ é a energia total do nanotubo isolado, $E_T(Au)$ é a energia total do átomo de Au, isolado na supercélula, e $E_T(Au_2)$ é a energia total do dímero de Au, isolado na supercélula.

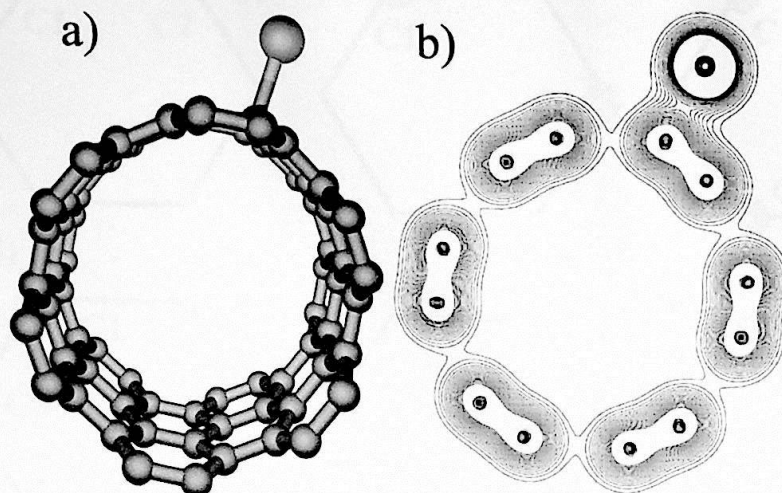


Figura 4.10: (a) Ilustração do sistema $(Au(DT)-SWNT)$, (b) densidade de carga do sistema.

Na primeira coluna da tabela 4.6 estão representadas as seis configurações atômicas, Fig. 4.11. Na segunda e terceira colunas estão representadas as distâncias: iniciais $d_i(Au-Au)$ e de equilíbrio $d_f(Au-Au)$, entre os átomos Au-Au (antes e após a otimização do sistema). Na quarta e quinta coluna estão representadas as distâncias: iniciais $\bar{d}_i(Au-C)$ e de equilíbrio $d_f(Au-C)$, entre Au-C. Nas duas últimas colunas (sexta e sétima) estão representadas as energias de ligação do sistema (Au_2-SWNT) , calculadas de acordo com as equações 4.4 e 4.5, respectivamente.

Devido a curvatura do nanotubo, as distâncias iniciais entre os átomos de Au (Au-Au) variam de 2.38 Å a 4.96 Å. No entanto, após a otimização do sistema (Au_2-SWNT) , as distâncias de equilíbrio entre os átomos de Au são da ordem de $d_f = 2.59$ Å, tabela 4.6. Ao compararmos a diferença entre as energias de ligação, $\Delta E_b = E_b^{isol} - E_b^{dim}$, obtemos uma energia de ligação da ordem de -2.04 eV. Esta distância de equilíbrio Au-Au, $d_f \sim 2.59$ Å e a diferença entre as energias de ligação, $\Delta E_b^{dim} \sim -2.04$ eV, correspondem a distância de equilíbrio e a energia de ligação do dímero de Au isolado, seção 4.1.1. Portanto, independente da posição inicial em que os átomos de Au foram colocados no nanotubo, observamos que os átomos tendem a difundir sobre o nanotubo de carbono, formando dímeros de Au.

As distâncias iniciais entre os átomos de Au e os átomos de C variam de 2.18 Å a

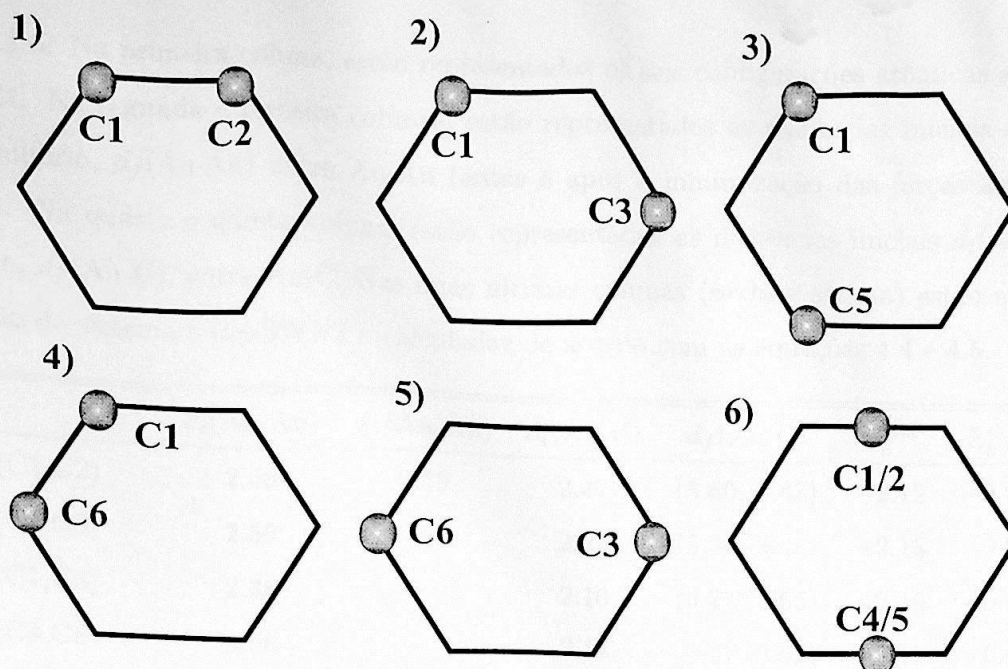


Figura 4.11: Configuração dos sítios de deposição dos átomos de Au: (1) (C1,C2), (2) (C1,C3), (3) (C1,C5), (4) (C1,C6) (5) (C3,C6) e (6) (C1/2, C4/5).

2.55 Å. Após a otimização do sistema (Au_2 -SWNT), observamos que quando os átomos de Au-Au permanecem em uma configuração paralela ao nanotubo (estamos referindo as cinco primeiras configurações da tabela 4.6), Fig. 4.12 (a) e (b), o dímero de Au se afasta do nanotubo, estabilizando a uma distância (Au-C) da ordem de $d_f(Au - C) \sim 3.50$ Å, com uma energia de ligação $E_b^{dim}(Au_2\text{-SWNT}) \sim -0.08$ eV. Com estes resultados (C1,C2), (C1, C5), (C1, C6), (C3, C6), (C1/2, C4/5), tabela 4.6), poderíamos concluir que os átomos de Au, sobre o nanotubo, formam dímeros de Au e tendem a afastar do nanotubo, ou seja, os dímeros tendem a não interagir com o nanotubo. Entretanto, quando colocamos os átomos de Au sobre os carbonos (C1, C3), Fig. 4.11, observamos que durante a otimização do sistema, os átomos de Au, forma um dímero, e começam a afastar do nanotubo, entretanto, um dos átomos do dímero de Au começa a afastar rapidamente do nanotubo e o dímero começa a ficar alinhado radialmente com o nanotubo. Após a otimização do sistema, observamos que o dímero de Au fica alinhado radialmente com o nanotubo, no meio da ligação C-C (perpendicular ao nanotubo), Fig. 4.12 (c) e (d), com uma distância de equilíbrio $d_f(Au-C) = 2.30$ Å, a energia de ligação do sistema

Tabela 4.6: Na primeira coluna, estão representados os seis configurações atômicas analisadas, Fig. 4.11. Na segunda e terceira colunas, estão representados as distâncias iniciais $d_i(\text{Au-Au})$ e de equilíbrio, $d_f(\text{Au-Au})$ entre Au-Au (antes e após a minimização das forças atômicas do sistema). Na quarta e quinta coluna, estão representadas as distâncias iniciais $\bar{d}_i(\text{Au-C})$ e de equilíbrio, $d_f(\text{Au-C})$, entre Au-C. Nas duas últimas colunas (sexta e sétima) estão as energias de ligação do sistema ($\text{Au}_2\text{-SWNT}$), calculadas de acordo com as equações 4.4 e 4.5.

	$d_i(\text{Au-Au})$	$d_f(\text{Au-Au})$	$\bar{d}_i(\text{Au-C})$	$d_f(\text{Au-C})$	E_b^{isol}	E_b^{dim}
(C1,C2)	2.56	2.59	2.47	(3.60, 3.43)	-2.12	-0.08
(C1,C5)	2.59	2.60	2.27	(3.44, 3.46)	-2.13	-0.09
(C1,C6)	2.38	2.59	2.10	(3.77, 3.65)	-2.10	-0.06
(C3,C6)	4.96	2.60	2.18	(3.57, 3.52)	-2.12	-0.08
(C1/2,C4/5)	2.50	2.60	2.55	(3.53, 3.62)	-2.13	-0.09
(C1,C3)	3.50	2.57	2.30	(2.31, 4.81)	-2.64	-0.60

As distâncias são dadas em Å e a energia de ligação E_b em eV.

($\text{Au}_2\text{-SWNT}$), nesta configuração, é de $E_b^{dim} = -0.60 \text{ eV}$. Note que, esta energia de ligação é duas vezes maior do que a energia de ligação do sistema (Au-SWNT). Portanto, observamos que as posições iniciais em que os átomos de Au são colocados no nanotubo, podem influenciar na formação de aglomerados de Au ao longo do nanotubo.

4.5 Propriedades Eletrônicas: $\text{Au}_2\text{-SWNT}$

Os resultados apresentados na tabela 4.6 tornaram muito mais interessante, pois observamos que existe uma geometria preferencial em que o dímero de Au liga com o nanotubo. Para analisarmos melhor este fenômeno, vamos analisar as propriedades eletrônicas do sistema ($\text{Au}_2\text{-SWNT}$). Vamos escolher um caso arbitrário onde o dímero de Au afasta do nanotubo, escolhemos a configuração inicial (C3, C6), Fig. 4.11, e o caso onde o dímero de Au fica alinhado radialmente com o nanotubo, configuração inicial (C1, C3), Fig. 4.11.

Na Fig. 4.13 apresentamos: (a) as estruturas de bandas de energia, (b) a densidade

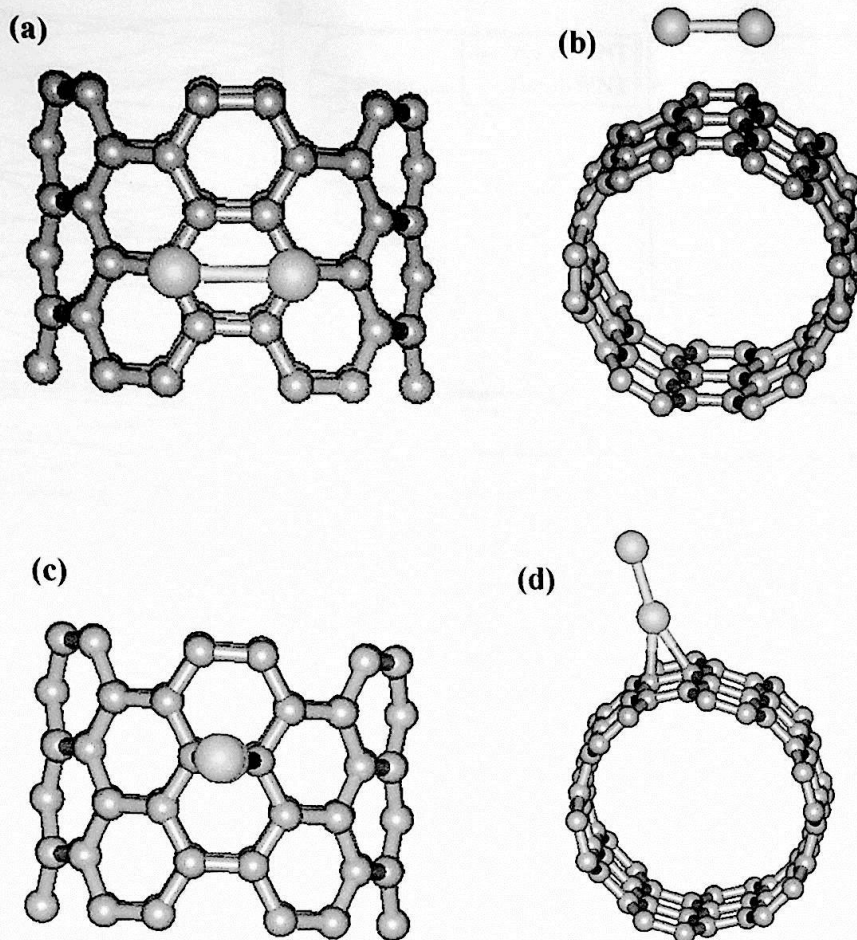
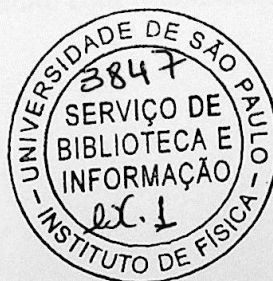


Figura 4.12: Ilustração do sistema (Au_2 -SWNT) otimizado, após os átomos de Au serem colocados sobre os carbonos: (C3,C6), Fig. 4.11, (a) visão superior e (b) visão frontal do nanotubo; e (C1,C3), Fig. 4.11, (c) visão superior e (d) visão frontal do nanotubo.

de estados eletrônicos (DOS) e (c) a projeção da densidade de estados (PDOS) do dímero de Au do sistema (Au_2 -SWNT) otimizado, para configuração inicial (C3,C6), com o nível de Fermi. Quando sobrepomos a DOS do sistema (linha sólida) com a DOS do nanotubo isolado (linha pontilhada), Fig. 4.13 (b), observamos que surgem alguns estados bem localizados em certos níveis de energia. Ao analisar a PDOS do dímero de Au do sistema, Fig. 4.13 (c), verificamos que os estados de caráter $6s$ estão bem localizados nos níveis de energia $\sim 0.35 eV$ e $\sim -1.6 eV$, já os estados de caráter $5d$ estão localizados no intervalo de energia $-1.6eV$ a $-4.2 eV$.



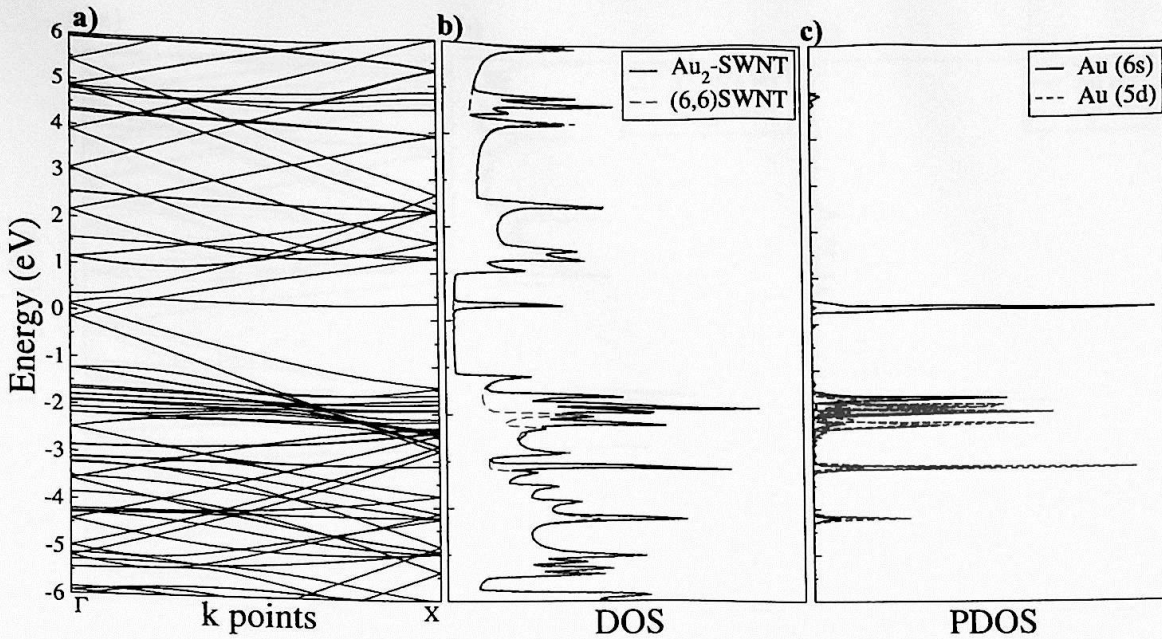


Figura 4.13: (a) estruturas de bandas, (b) densidade total de estados do sistema (Au_2 -SWNT) relaxado (linhas sólidas), após os átomos de Au serem colocados sobre os carbonos (C3,C6) sobreposto a DOS de um nanotubo isolado (linhas tracejadas) e (c) projeção da densidade de estados (PDOS) do dímero de Au, o nível de Fermi está no ponto 0 eV.

Na Fig. 4.14 apresentamos: (a) as estruturas de bandas de energia, (b) a densidade de estados eletrônicos (DOS) e (c) a projeção da densidade de estados (PDOS) do dímero de Au do sistema (Au_2 -SWNT), para a configuração inicial (C1,C3), com o nível de Fermi localizado no ponto 0 eV. Quando sobrepomos a DOS do sistema (linha sólida) com a DOS do nanotubo isolado (linha pontilhada), Fig. 4.14 (b), observamos que ocorrem algumas perturbações nos estados eletrônicos do nanotubo. Ao analisar a PDOS do dímero de Au do sistema, Fig. 4.14 (c), verificamos um estado de caráter 6s totalmente disperso que vai de ~ 1.0 eV até ~ 0.30 eV e um outro estado de caráter 6s localizado próximo do nível de energia ~ -0.8 eV, os estados de caráter 5d encontram-se mais dispersos dentro do intervalo de energia -1.5 eV a -4.2 eV.

Ao comparar a PDOS do dímero de Au isolado, Fig. 4.15 (a), com a PDOS do dímero de do sistema, para os dois casos analisados: quando o dímero de Au afasta do nanotubo e quando o dímero de Au fica alinhado radialmente com o nanotubo, Fig.

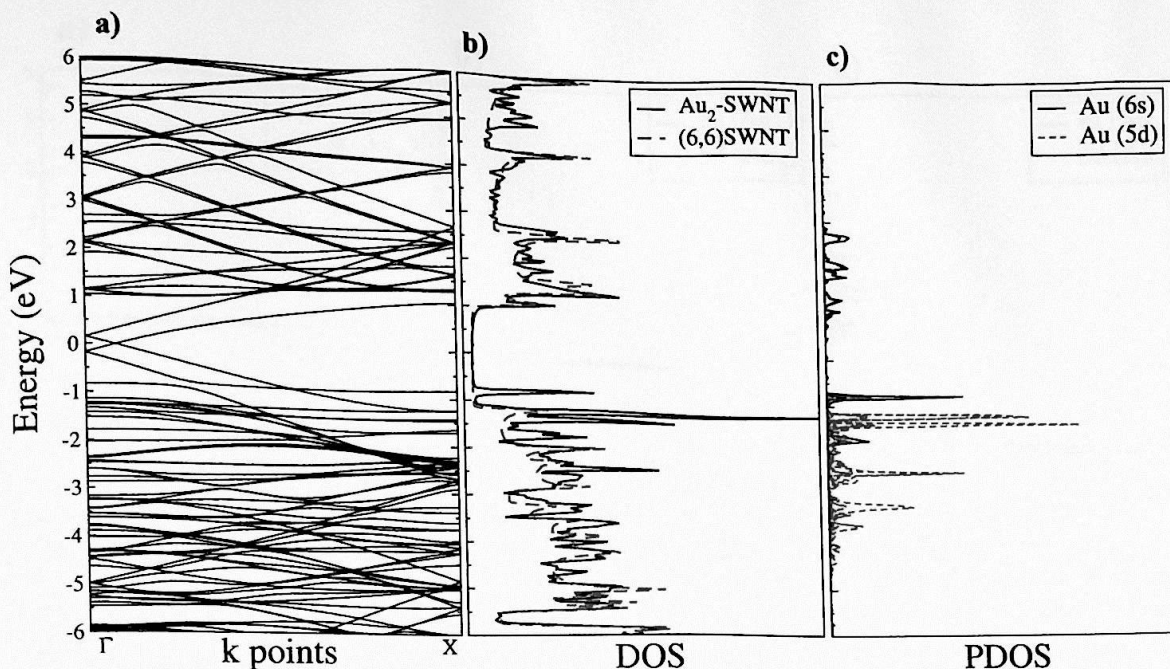


Figura 4.14: (a) estruturas de bandas, (b) densidade total de estados (DOS) do sistema (Au_2 -SWNT) relaxado, após os átomos de Au serem colocados sobre os carbonos (C1,C3) (linhas sólidas) sobreposta a DOS do nanotubo isolado (linha pontilhada) e (c) projeção da densidade de estados (PDOS) do dímero de Au, o nível de Fermi está localizado no ponto 0 eV.

4.15 (b) e (c), respectivamente. Verificamos que no caso em que o dímero afasta do nanotubo, configuração inicial (C3, C6), os estados eletrônicos do dímero de Au, Fig. 4.15 (b), mantêm as mesmas características dos estados eletrônicos do dímero de Au isolado, Fig. 4.15 (a). Mas quando o dímero de Au fica alinhado radialmente com o nanotubo, configuração inicial (C1, C3), verificamos que os estados eletrônicos do dímero de Au, Fig. 4.15 (c), perde as características dos estados eletrônicos do dímero de Au isolado, Fig. 4.15 (a).

Para finalizar, vamos analisar a densidade de carga do sistema, mantendo a mesma escala utilizada anteriormente, para o caso em que o dímero de Au afasta do nanotubo, configuração inicial (C3, C6), Fig. 4.16 e para o caso em que o dímero de Au fica alinhado radialmente com o nanotubo, Fig. 4.17. Para o caso em que o dímero de Au afasta do nanotubo, Fig. 4.16, podemos verificar que, para esta escala, não ocorre uma interação entre o dímero de Au e o nanotubo. Mas quando o dímero de Au está alinhado radialmente

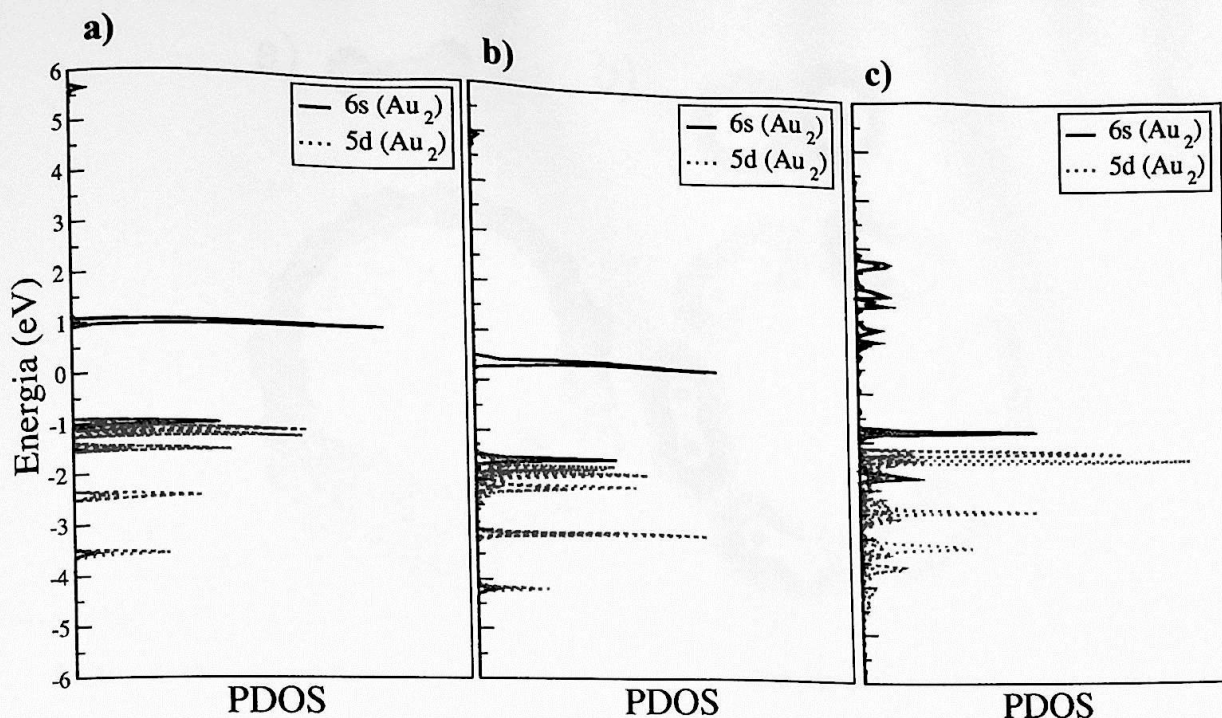


Figura 4.15: (a) *Projeção da densidade de estados (PDOS) do dímero de Au isolado*, (b) *PDOS do dímero no sistema (Au₂-SWNT) otimizado, para a configuração inicial (C3,C6)*, e (d) *PDOS do dímero no sistema (Au₂-SWNT) otimizado, para a configuração inicial (C1,C3)*.

com o nanotubo de carbono, podemos verificar que, Fig. 4.17, o dímero de Au interage com o nanotubo de carbono.

Pela análise da população de Mulliken, observamos que ocorre uma pequena transferência de carga do nanotubo para o dímero de Au.

Portanto, vimos que as posições iniciais em que os átomos de Au são colocados no nanotubo podem influenciar na formação de aglomerados de Au ao longo do nanotubo. Após os átomos de Au serem colocados sobre o nanotubo, tendem a formar dímeros de Au e tendem a afastar do nanotubo, ou seja, tendem a não interagir com o nanotubo. Entretanto, verificamos que existe uma configuração preferencial onde o dímero de Au interage com o nanotubo, a energia de ligação estimada para este sistema é de -0.60 eV.

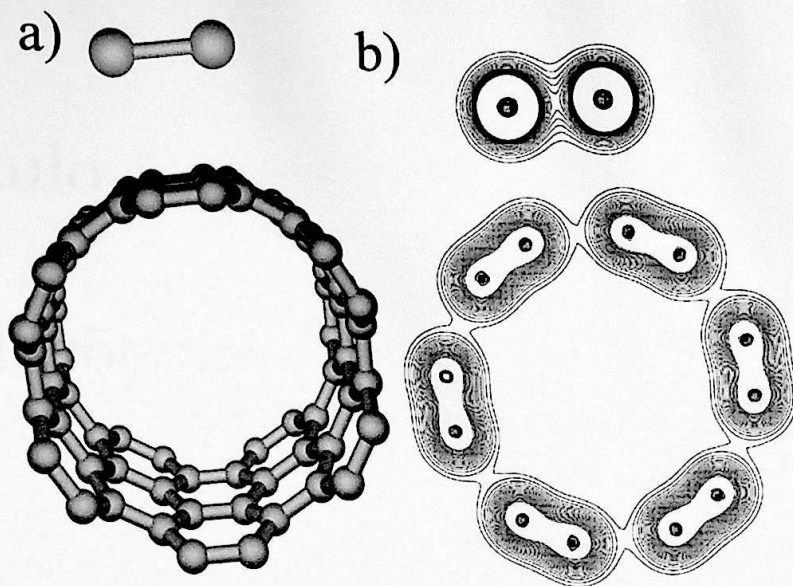


Figura 4.16: (a) Ilustração do sistema (Au_2 -SWNT), para um caso arbitrário onde o dímero de Au afasta do nanotubo, configuração inicial (C3, C6), Fig. 4.11, e (b) a densidade de carga do sistema otimizado, mantendo a mesma escala usada anteriormente.

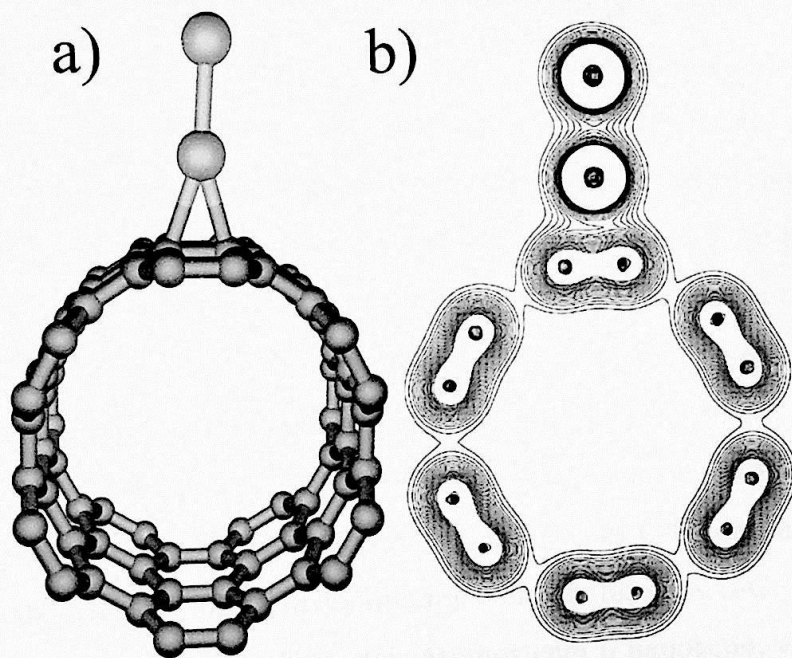


Figura 4.17: (a) Ilustração do sistema (Au_2 -SWNT), para um caso arbitrário onde o dímero de Au afasta do nanotubo, configuração inicial (C1, C3), Fig. 4.11, e (b) densidade total de carga do sistema otimizado, mantendo a mesma escala usada anteriormente.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho, realizamos um estudo sistemático da adsorção de átomos de Au em nanotubos de carbono de uma única camada (6,6), metálico, utilizando o código SIESTA que é baseado na teoria do funcional da densidade (DFT), onde os orbitais de Kohn-Sham são expandidos em uma combinação de orbitais atômicos, estritamente localizados.

Verificamos que alguns parâmetros, tais como: o raio de corte (r_c) dos orbitais, o funcional de troca-correlação, e o fato de não incluir a polarização de spin no cálculo da energia de ligação, podem alterar drasticamente a energia de ligação do sistema.

Para estudarmos o estágio inicial da formação de aglomerado de Au ao longo do nanotubo, iniciamos, este trabalho, estudando a interação entre um átomo de Au com o nanotubo. Verificamos que ocorre uma fraca interação entre Au-SWNT, o sítio mais estável é o sítio localizado sobre o átomo de C, e que o átomo de Au tende a não interagir com o nanotubo, quando o átomo de Au está localizado sobre o centro do hexágono, do nanotubo. Estimamos uma energia de ligação da ordem -0.30 eV , estimamos também uma barreira de salto da ordem de 0.04 eV e uma frequência de salto da ordem $1 \times 10^{11}\text{ s}^{-1}$, para que o átomo de Au caminhe ao longo das ligações C-C, do nanotubo. Isto indica que, o átomo de Au pode difundir facilmente sobre as ligações C-C.

Ao estudarmos a interação entre dois átomos com o nanotubo, verificamos que independente da configuração inicial, em que os átomos de Au são colocados no nanotubo, ocorre uma formação de dímeros de Au, sobre o nanotubo. Os dímeros de Au tendem a afastar do nanotubo, ou seja, o dímero tende a não interagir com o nanotubo. Entre-

tanto, dependendo da maneira com que os átomos de Au são colocados no nanotubo, o dímero de Au pode ficar alinhado radialmente com o nanotubo, neste caso, ocorre uma interação Au_2 -SWNT. A energia de ligação estimada para este sistema, com o dímero de Au alinhado radialmente com o nanotubo, é de $-0.60 eV$. Esta energia de ligação é o dobro da energia de ligação Au-SWNT.

Portanto, verificamos que existe uma fraca interação Au-SWNT, e que as posições iniciais que os átomos de Au são colocados sobre o nanotubo podem influenciar na formação de aglomerados de Au. Um dos resultados mais importante do nosso trabalho foi o fato de verificarmos que existe uma geometria preferencial onde o dímero de Au interage com o nanotubo.

Nosso estudo tem uma relevância no sentido de compreender a interação metal-nanotubo, em especial para os átomos com camada "d" completamente preenchida. Pois existe uma estimativa de que os metais, com camadas "d" completamente preenchidas, apresentam uma fraca interação com o nanotubo. Dando seqüência a este estudo, poderíamos estudar a interação entre Ag-SWNT e Cu-SWNT, e posteriormente, estudar a interação entre Ag_2 -SWNT e Cu_2 -SWNT. Desta forma, poderíamos estimar como ocorre a cobertura do nanotubo com estes metais (com camadas "d" completamente preenchidas).

Como acabamos de mostrar, neste trabalho, as posições iniciais em que os átomos de Au são colocados no nanotubo influenciam na formação de aglomerados de Au. Sendo assim, seria interessante dar seqüência neste trabalho, por exemplo, estudando a interação entre três átomos de Au com o nanotubo e posteriormente tentar cobrir o nanotubo com átomos de Au.

Apêndice A

Pseudopotenciais

A.1 Teoria Geral do Pseudopotencial

Os pseudopotenciais usados em cálculos de estrutura eletrônica de norma conservada são gerados a partir de um cálculo contendo todos os elétrons. Por meio da teoria do funcional da densidade (DFT) [16, 17], assumindo uma aproximação esférica e resolvendo autoconsistentemente a equação de Kohn-Sham [17]:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[\rho; r] \right) r R_{nl}(\vec{r}) = \varepsilon_{nl} r R_{nl}(\vec{r}), \quad (\text{A.1})$$

onde $V[\rho; r]$ é o potencial de um elétron,

$$V[\rho; r] = -\frac{Z}{r} + V_H[\rho; r] + V_{xc}[\rho(r)], \quad (\text{A.2})$$

$V_H[\rho; r]$ é o potencial de Hartree e $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ é o potencial de troca-correlação.

O pseudopotencial é obtido ao resolver a equação radial de Schrödinger, Eq. A.1,

$$V_l^{PS}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_l^{PS}(r)} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [r R_l^{PS}(r)]. \quad (\text{A.3})$$

O pseudopotencial iônico é gerado quando removemos o efeito da projeção dos elétrons de valência, eliminando o potencial de Hartree $V_H^{PS}(r)$ e o potencial de troca-correlação da Eq. A.3,

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_l^{PS}(r) - V_H^{PS}(r) - V_{xc}^{PS}(r). \quad (\text{A.4})$$

O operador pseudopotencial iônico é obtido pela soma da parte local e não local do pseudopotencial iônico [19],

$$\hat{V}_{ion}(\vec{r}) = V_{ion,local}^{PS}(\vec{r}) + \sum_l V_{n\tilde{a}o\,local,l}(\vec{r}) \hat{P}_l, \quad (A.5)$$

onde $V_{ion,local}^{PS}(\vec{r})$ é o potencial local e,

$$V_{n\tilde{a}o\,local,l}(\vec{r}) = V_{ion,l}^{PS}(\vec{r}) - V_{ion,local}^{PS}(\vec{r}) \quad (A.6)$$

é o potencial não local (para ser mais preciso semi-local), \hat{P}_l é o projetor da componente do momento angular da função de onda.

O potencial semi-local, Eq. A.6, pode ser transformado em um pseudopotencial não local usando o procedimento de Kleinman e Bylander (KB) [49],

$$V_{n\tilde{a}o\,local,l}^{KB}(\vec{r}) = \frac{\left| V_{n\tilde{a}o\,local,l} \phi_l^{PS,0}(\vec{r}) \right\rangle \left\langle \phi_l^{PS,0}(\vec{r}) V_{n\tilde{a}o\,local,l} \right|}{\left\langle \phi_l^{PS,0}(\vec{r}) \left| V_{n\tilde{a}o\,local,l} \right| \phi_l^{PS,0}(\vec{r}) \right\rangle}, \quad (A.7)$$

onde $V_{n\tilde{a}o\,local}$ é o potencial semi-local, Eq. A.6, e $\phi_l^{PS,0}$ é a pseudofunção de onda atômica, incluindo a componente do momento angular no qual o pseudopotencial foi calculado.

A vantagem de se obter um pseudopotencial suave está relacionado com a velocidade da convergência dos cálculos. Trullier-Martins, propuseram construir um pseudopotencial não local de norma conservada partindo da idéia de Kerker [50]. A pseudofunção de onda definida por Kerker foi:

$$R_l^{PS}(r) = \begin{cases} R_l^{AE}(r) & r \geq R_{cl} \\ r^l e^{p(r)} & r \leq R_{cl}, \end{cases} \quad (A.8)$$

onde $p(r)$ é um polinômio de grau $n = 4$

$$p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^n c_i r^i. \quad (A.9)$$

Os coeficientes c_1 foram excluídos para evitar a singularidade dos pseudopotenciais $V_l^{PS}(\vec{r})$, no ponto $r = 0$. O grau do polinômio foi determinado para satisfazer as condições da conservação da norma. O pseudopotencial é obtido quando aplicamos a pseudofunção, Eq. A.8, na equação radial de Schrödinger, Eq. A.3,

$$V_l^{PP}(r) = \begin{cases} V_{AE}(r) & r \geq R_{cl} \\ \varepsilon_l + \frac{l+1}{r} \frac{p'(r)}{2} + \frac{p''(r) + [p'(r)]^2}{2} & r \leq R_{cl}, \end{cases} \quad (\text{A.10})$$

A idéia de Troullier-Martins foi aumentar a ordem n do polinômio $p(r)$, Eq. A.9, para aumentar a suavidade dos pseudopotenciais, sem aumentar o raio de corte R_{cl} .

A ordem do polinômio $p(r)$ usado por Troullier-Martins foi um polinômio de ordem seis em r^2 , ou seja,

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}. \quad (\text{A.11})$$

Neste trabalho construímos um pseudopotencial relativístico para os elétrons de valência $5d^{10}$, $6s^1$ do átomo de Au e um pseudopotencial não relativístico para os elétrons de valência $2s^2$, $2p^2$ do átomo de C. Na Fig. A.1, estão representados as funções de onda reais (linhas sólidas) e as pseudofunções (linhas pontilhadas) para os orbitais de valência $2s$ e $2p$ do átomo de C. Na Fig. A.2, estão representados as funções de onda reais (linhas sólidas) e as pseudofunções (linha tracejada) para os orbitais de valência $5d$ e $6s$ do átomo de Au, gerados pelo esquema de Troullier-Martins [19], utilizando GGA [39].

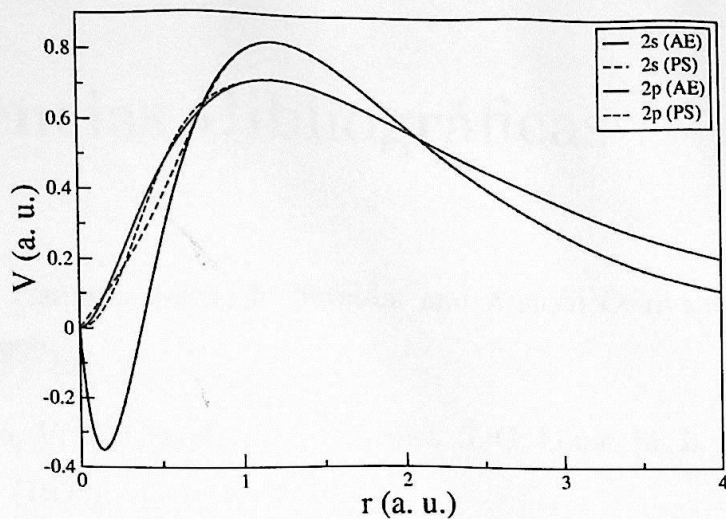


Figura A.1: *Os potenciais iônicos dos átomos de C (linhas sólidas) assim como os pseudopotenciais iônicos (linhas pontilhadas) 2s e 2p, gerados usando o esquema de Troullier-Martins [19], no espaço real.*

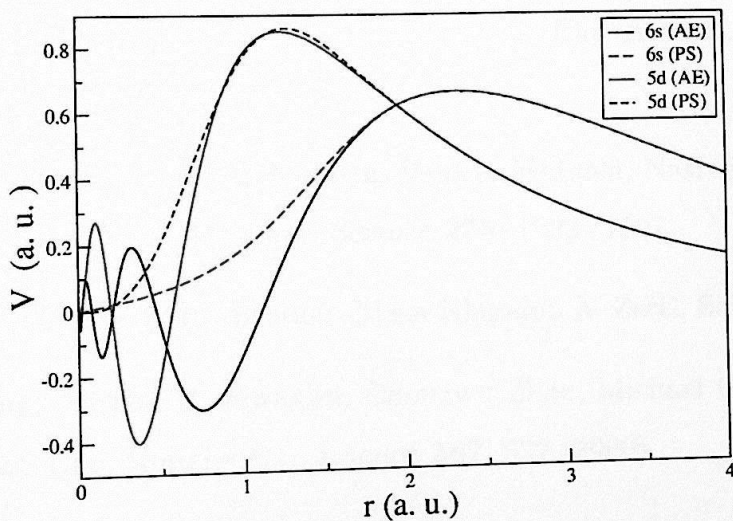


Figura A.2: *Os potenciais iônicos dos átomos de Au (linhas sólidas) assim como os pseudopotenciais iônicos (linhas pontilhadas) 5d, 6s, gerados usando o esquema de Troullier-Martins [19], no espaço real.*

Referências Bibliográficas

- [1] Noriaki Hamada, Shin-ichi Sawada, and Atsushi Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579 (1992).
- [2] L. Chico, V. H. Crespi, L. X. Benedict, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 971 (1996).
- [3] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **53**, 2044 (1996).
- [4] A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S. G. Kim, D. Tomanek, D. Colbert, and R. E. Smalley, *Science* **269**, 1550 (1995).
- [5] S. J. Trans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker, *Nature* **393**, 49 (1998).
- [6] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, *Phys. Avouris, Appl. Phys. Lett.* **73**, 2447 (1998).
- [7] Marc Brockrath, David H. Cobden, Paul L. McEuen, Nasreen G. Chopra, A. Zettl, Andreas Thess, R. E. Smalley, *Science* **275**, 1922 (1997).
- [8] Philip G. Collins, Keith Bradley, Masa Ishigami, A. Zettl, *Science* **287**, 1801 (2000).
- [9] Jing Kong, Nathan R. Franklin, Chongwu Zhou, Michael G. Chapline, Shu Peng, Kyeongjae Cho, Hongjie Dai, *Science* **287**, 622 (2000).
- [10] Sumio Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [11] Sumio Iijima, Toshinari Ichihashi, *Nature* **363**, 603(1993).
- [12] Y. Zhang, Nathan W. Franklin, Robert J. Chen, Hongjie Dai, *Chem. Phys. Lett.* **331**, 35 (2000).

- [13] Y. Zhang and Hongjie Dai, *Apl. Phys. Lett.* **77**, 3015 (2000).
- [14] Shu Peng and Kyeongjae Cho, *Mat. Res. Soc. Symp.* **675**, W4.8.1 (2001).
- [15] Solange B. Fagan, R. Mota, Antônio J. R. Silva and A. Fazzio, submitted for publication.
- [16] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [17] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [18] Pablo Ordejón, *Phys. Rev. B* **53**, R10441 (1996).
- [19] N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [20] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl & R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [21] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez & R. Beyers, *Nature* **363**, 605 (1993)
- [22] B. I. Yakobson, R. E. Smalley, *Am. Scientist.* **85**, 324 (1997).
- [23] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Apl. Phys. Lett.* **60**, 2204 (1992).
- [24] R. Saito G. Dresselhaus & M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, (Imperial College Press, London, 1998).
- [25] Ashcroft, Neil W., Mermin, N. David, *Solid State Physics* (College Edition, Harcourt, Inc., Orlando, 1976).
- [26] Hongjie Dai, *Surf. Sci.* **500**, 218 (2002).
- [27] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature* **358**, 220 (1992).
- [28] Andreas Thess, Roland Lee, Pavel Nikolaev, Hongjie Dai, Pierre Petit, Jerome Robert, Chunhui Xu, Young Hee Lee, Seong Gon Kim, Andrew G. Rinzler, Daniel

- T. Colbert, Gustavo E. Scuseria, David Tománek, John E. Fischer, and Richard E. Smalley, *Science* **273** 483 (1996).
- [29] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phy. Rev. Letts.* **86**, 1118 (2001).
- [30] Solange B. Fagan, R. Mota, R. J. Baierle, Antônio J. R. da Silva, A. Fazzio, *Diam. Relat. Mater.* (article in press) (2003).
- [31] Solange B. Fagan, Antônio J. R. da Silva, R. Mota, R. J. Bairele, and A. Fazzio, *Phy. Rev. B* **67**, 033405 (2003).
- [32] A. Gonvindaraj, B. C. Satishkumar, M. Nath e C. N. Rao, *Chem. Mater.* **12**, 202 (2000).
- [33] H. J. Yuan, P. Xie, J. Xiang, D. P. Yu, J. Xu, S. S. Xie, S. Q. Feng, *Solid Stat. Comm.* **119**, 573 (2001).
- [34] Eric Ganz, Klaus Sttler and John Clacke, *Surf. Sci.* **219**, 33-67(1989).
- [35] Qing Ma and Richard A. Rosenberg, *Phy. Rev. B* **60**, 2827 (1999).
- [36] J. C. Heyraud and J. J. Metois, *J. Crystal Growth* **50**, 571 (1980).
- [37] J.C. Heyraud and J. J. Metois, *Acta. Met.* **28**, 2789 (1980).
- [38] J. P. Perdew J. P. and Alex Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [39] John P. Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerhof, *Phy. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [40] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, and J. M. Soler, *Int. J. Quantum Chem.* **65**, 453 (1997).
- [41] A. Szabo and N. Ostlund *Modern Quantum Chemistry* (MacMillan, New York, 1982).
- [42] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. García and J. M. Soler, *Phys. Stat. Sol. (b)* **215**, 809 (1999).

- [43] L. Kleinman and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).
- [44] Neste trabalho, usamos um *Energy Cutoff* de 250 *Ry* e 10 pontos-*k* ao longo da direção do eixo do nanotubo. A otimização estrutural foi realizada utilizando o algoritmo gradiente conjugado (CG), até que as forças residuais em cada átomo do sistema sejam menores do que 0.025 eV/Å.
- [45] S. F. Boys and F. Bernadi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
- [46] K. P. Huber, G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [47] P. Giannozzi, R. Car, and G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **118**, 1003 (2003).
- [48] Richard J. Borg, G. J. Dienes. *An introduction to solid state diffusion*. Academic Press, Inc. (1988).
- [49] Leonard Kleinman and D. M. Bylander, *Phy. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).
- [50] G. P. Kerker, *J. Phys.* **C13**, L189 (1980).