

Universidade Federal de Itajubá
Pós-graduação em Materiais para Engenharia

Cristiano Geraldo de Faria

**Estudo da Geometria e Estrutura Eletrônica de
Nanotubos de Carbono Quirais Puros e Dopados**

Itajubá – MG
2009

Universidade Federal de Itajubá
Pós-graduação em Materiais para Engenharia

Cristiano Geraldo de Faria

**Estudo da Geometria e Estrutura Eletrônica de
Nanotubos de Carbono Quirais Puros e Dopados**

*Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Materiais para
Engenharia como parte dos requisitos
para obtenção do Título de Mestre em
Ciências em Materiais para Engenharia.*

*Área de Concentração: Semicondutores e
Isolantes*

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Ana Claudia Monteiro Carvalho

Itajubá - MG
Abril 2009

Dedicatória

*Aos meus pais,
namorada e amí-
gos.*

Agradecimentos

A Deus, pela vida e saúde.

Aos meus pais e irmãos. Por todo o apoio dispensado para a conclusão de mais uma etapa em minha vida.

A Fabiana que sempre se fez presente em todos os momentos importantes.

À minha orientadora Professora Ana Claudia pela confiança, incentivo, paciência e por todos os momentos felizes.

A todos os professores do Programa de Pós – Graduação em Materiais para Engenharia em especial os Professores Paulo Waki, Rossano e Milady.

Aos funcionários da PRPPG em especial Maria Alta e Margarete.

Aos funcionários do Instituto de Ciências Exatas – ICE, especialmente Matilde.

A todos os companheiros de curso.

Ao Centro Nacional de Processamento – CENAPAD.

À FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Resumo

Desde a descoberta dos nanotubos em 1991, muitos estudos experimentais e teóricos têm sido desenvolvidos com o objetivo de se desenvolver nanodispositivos com finalidades diversas. Após a síntese de nanotubos constituídos por outras espécies químicas (CN_x , CB_y , $C_xN_yB_z$, por exemplo), as possibilidades de aplicação dessas nanoestruturas mostraram-se ainda mais diversificadas.

Tanto os mecanismos de emissão, como os processos de condução e retificação de dispositivos baseados em nanotubos de carbono puro ou dopados ainda são objetos de estudo. Resultados controversos sobre a relação entre a morfologia e as propriedades eletrônicas dessas nanoestruturas mostram-se como um obstáculo para a compreensão e desenvolvimento de nanodispositivos.

Neste trabalho exploramos as propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de carbono quirais.

Para tal fim, realizou-se um estudo teórico das estruturas de interesse, empregando – se técnicas de química quântica diversas, baseadas nas teorias Hartree–Fock – PM3 e Funcional de Densidade (DFT) – o funcional BLYP, por exemplo.

Nossos estudos relacionados com os nanotubos aquirais CN_x mostraram que a presença dos átomos de nitrogênio levam a distorções nas paredes do tubo. Os resultados de nossos trabalhos também nos levaram a concluir que a característica metálica dos nanotubos CN_x aumenta com o aumento da concentração de nitrogênio.

Abstract

Since the discovery of nanotubes in 1991, many experimental and theoretical studies have been developed with the objective to develop nanodevices with different purposes. After the synthesis of nanotubes made of other chemical species (CN_x , CBy , $CxNyBz$, for example), the scope of application of these nanostructures were shown to be more diverse.

Emission mechanisms, processes of conduction and rectification of devices based on carbon nanotubes or pure doped remain objects of study. Controversial results on the relationship between morphology and electronic properties of these nanostructures show up as an obstacle to understanding and developing nanodispositivos.

In this work explore the structural and electronic properties of chiral carbon nanotubes.

In purpose, there was a theoretical study of structures of interest, using techniques of quantum chemistry based on different theories Hartree–Fock - (PM3) and the Theory of Density Functional (DFT) - the BLYP functional, for example.

Our studies related to the nanotubes achirais CN_x shown the presence of nitrogen atoms leads to distortions in the walls of the tube. Theoretical results of electronic properties led us to conclude that the metallic characteristic of CN_x nanotubes increases with increasing nitrogen concentration.

Sumário

Introdução	1
Referências	4
1. Métodos Quânticos	5
1.1 Teoria Quântica	5
1.1.1 Equações de Lagrange e Hamilton	5
1.1.2 Problema de Heisenberg	8
1.1.3 Descrição de Schrödinger	10
1.1.4 Notação de Dirac	11
1.1.5 Estados Estacionários	12
1.1.6 Autofunção Simultânea: Constantes de Movimento	14
1.2 A Equação de Schrödinger e Aplicações Preliminares	16
1.2.1 O Caso de N Partículas	17
1.2.2 O Teorema Variacional	18
1.3 Teoria do Orbital Molecular	20
1.3.1 O Funcional Energia Eletrônica	20
1.3.2 Método Hartree – Fock	25
1.3.2.1 Sistemas de Camadas Fechadas	26
1.3.2.2 Combinação Linear de Orbitais Atômicos ou Método de Hartree – Fock – Roothaan	27
1.3.2.3 Correlação Eletrônica	28
1.3.2.4 Métodos Semi–Empíricos	30
1.4 Teoria do Funcional da Densidade	32
1.4.1 Introdução	32
1.4.2 Relação de Thomas-Fermi	32
1.4.3 Interpretação de Slater para o Termo Exchange	37
1.4.4 Fundamentos de Teoria do Funcional de Densidade	40

1.4.5	Equações de Kohn-Sham e Aproximações para o Funcional $E_{xc}[\rho]$	42
1.4.6	O Autovalor na Equação de Kohn-Sham.	46
1.5	Cálculo de Ligações Fortes de Moléculas e Sólidos	49
1.5.1	Equação Secular.	49
1.6	Referências.	53
2.	Estrutura Eletrônica de Materiais de Carbono	55
2.1	Hibridização do Átomo de Carbono.	55
2.2	O Grafite.	57
2.3	Nanotubos de Carbono.	61
2.4	Densidade de estados eletrônicos.	71
2.5	Referências.	74
3.	Estudo da geometria e propriedades eletrônicas	75
3.1	Nanotubos de carbono quirais.	75
3.2	Morfologia e estabilização das estruturas moleculares devido à inclusão do nitrogênio substitucional.	82
3.3	Modificações nas propriedades eletrônicas.	84
3.4	Referências.	92
4.	Conclusões e Perspectivas	93
	Produção Científica	95

Introdução

Telefones celulares, *CD players* e toda a tecnologia conhecida atualmente devem-se ao resultado do progresso da miniaturização dos componentes eletrônicos. Dispositivos menores, mais leves e com maior eficiência são fabricados anualmente, em grande parte devido ao avanço do micro, e atualmente, da nanotecnologia.

Entre os materiais utilizados atualmente na confecção de nanodispositivos destacam-se os nanotubos de carbono [1] que são sistemas unidimensionais cuja estrutura pode ser facilmente compreendida a partir de folhas de grafite enroladas na forma de cilindros, e que podem estar enroladas individualmente ou formando estruturas concêntricas com dois ou mais tubos. A característica principal que torna os nanotubos tão especiais do ponto de vista tecnológico relaciona-se às suas propriedades eletrônicas. Previu-se que a estrutura eletrônica desses sistemas depende de seu diâmetro e da direção de enrolamento, que é determinada pelo assim chamado vetor Quiral $C_h = (n,m)$, que é definido a partir dos vetores de base \hat{a}_1 e \hat{a}_2 para o grafite 2D. A partir do vetor quiral, classificam-se os nanotubos em três tipos: *zig-zag* $(n,0)$, *armchair* (n,n) e *quiral* (n,m) .

Segundo estudos baseados na teoria *Tight Binding* esses três grupos de nanotubos são previstos como metálicos quando os valores de n e m obedecem à relação $m - n = 3q$, onde q é um número inteiro. Nanotubos são previstos como semicondutores se o valor de q obtido na relação não é um número inteiro [2].

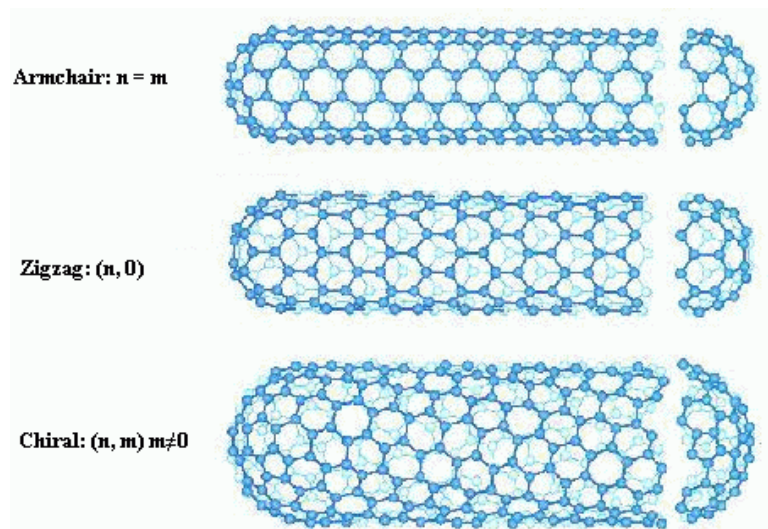


Figura 1: Geometrias dos nanotubos de carbono.

A manipulação das propriedades eletrônicas dos nanotubos pode ser realizada pelo processo de dopagem – substituição de átomos de carbono por outras espécies químicas, como boro e nitrogênio – ou através da criação de defeitos topológicos na rede hexagonal. O obstáculo tecnológico que inviabiliza a aplicação de nanotubos em escala industrial relaciona-se à impossibilidade de se produzir, através de um crescimento controlado, nanotubos com quiralidade e propriedades eletrônicas específicas.

Essa característica de ajuste das propriedades eletrônicas de acordo com a geometria, somada às dimensões reduzidas, gerou uma grande corrida tecnológica com o objetivo de se desenvolver dispositivos a partir de nanotubos. Entre os nanodispositivos estudados atualmente, podemos citar os nano – armazenadores de argônio [2] e hidrogênio [3]. Esses nanodispositivos utilizam-se do fato dos nanotubos serem estruturas ocas. Na Figura 2 podemos observar a armazenagem do gás argônio em nanotubos com diâmetros externos e internos variando entre 20 a 150 nm e 10 a 60 nm. A adsorção das moléculas de gás pelas paredes constitui um fator de grande importância para aumentar a capacidade de armazenamento. Também foi verificado que esses processos são reversíveis.

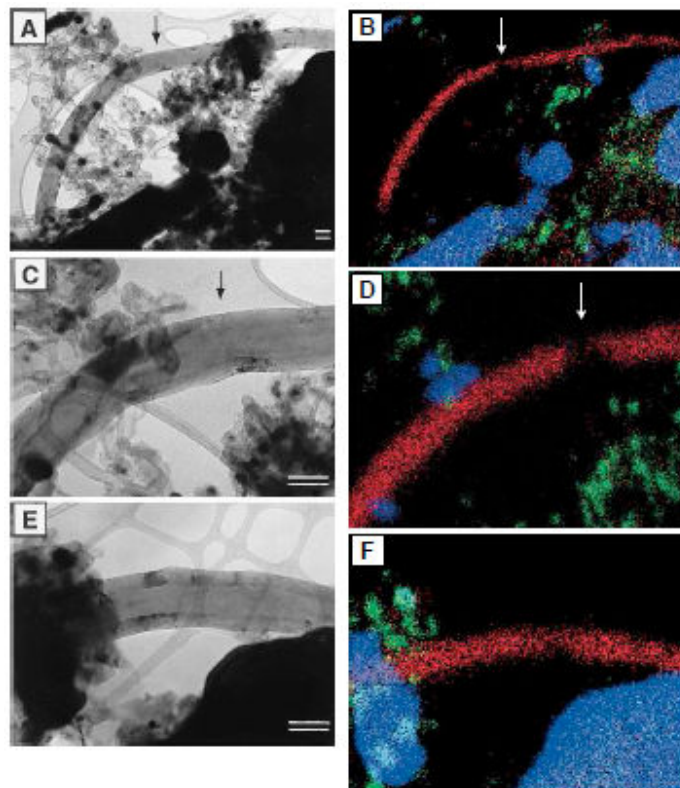


Figura 2: Imagem via microscopia TEM (à esquerda) e mapeamento via raio X (à direita) de nanotubos de carbono preenchidos com argônio. Em vermelho temos as emissões de raios X devido ao argônio; em verde e azul temos as emissões devido às partículas de ferro e zinco, respectivamente. As setas indicam a descontinuidade dos tubos, mostrando que o gás encontra-se armazenado em vários compartimentos [2].

Podemos citar também estudos referentes à utilização de nanotubos como pinças [4] e pontas de microscópio [5]. Contudo, dentre todas as pesquisas na área tecnológica, as que recebem mais atenção relacionam-se ao desenvolvimento de dispositivos eletrônicos (dispositivos emissores por efeito de campo – FED's, diodos e transistores) a partir de nanotubos de carbono.

Se tratando de nanotubos gerados a partir da substituição de átomos de carbono por átomos de boro ou nitrogênio (BN, $B_xC_yN_z$, CN_x) [6], é prevista uma mudança no comportamento metálico ou semicondutor. Os átomos de nitrogênio atuam na rede gráfica como doadores de elétrons, já o boro atua como um “doador” de cargas positivas (buracos). A dopagem com um desses elementos criaria estados devido aos elétrons/buracos inseridos próximos ao nível de Fermi, o que modificaria de maneira simples as propriedades eletrônicas dos nanotubos.

Cálculos teóricos mostraram que a incorporação de átomos de nitrogênio que apresentavam defeitos topológicos ou diâmetros reduzidos (inferior a 7Å) gera a estabilização estrutural que resulta em mudanças significativas na entalpia de formação desses tubos [7] (Figura 2). Essa estabilização depende não só do diâmetro do tubo, mas também de sua quiralidade [8,9].

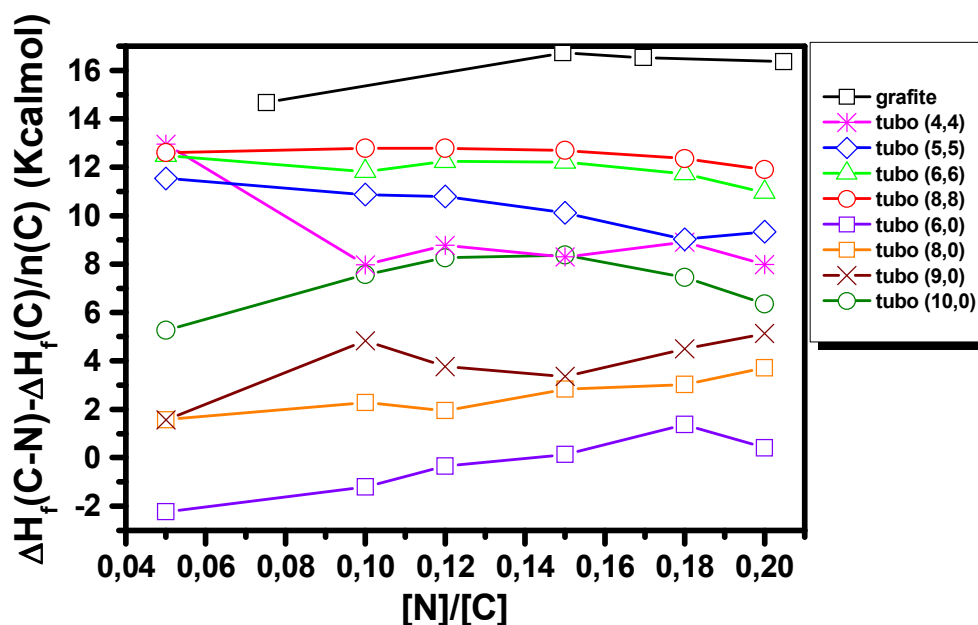


Figura 2: Resultados do calor de formação obtidos via método semi – empírico PM3 como função da concentração de nitrogênio $[N/C]$, para um cluster de carbono e vários nanotubos de nitreto de carbono [7].

Dentro deste contexto é que se desenvolveu o presente trabalho. Nessa dissertação apresentaremos os resultados teóricos relacionados aos cálculos da morfologia e propriedades eletrônicas de nanotubos de carbono (NTC) e nanotubos de nitreto de carbono (NTCNx) quirais. Os principais pontos estudados nessa tese referem – se: (i) ao estudo da geometria dos nanotubos de carbono; (ii) ao estudo da influência do nitrogênio sobre as propriedades estruturais dos nanotubos de nitreto de carbono; (iii) à análise da modificação das propriedades eletrônicas devido ao nitrogênio substitucional em nanotubos.

Para analisar as conformações e energias envolvidas na formação das estruturas tubulares foram realizados cálculos de otimização de geometria através de técnicas fundamentadas em aproximações semi-empíricas *Parametric Method 3* (PM3) [10]. Para cálculos das propriedades eletrônicas utilizamos métodos ab initio como Hartree-Fock e *Density Functional Theory* (DFT) [11].

Referências:

- [1] S. Iijima, *Nature*, **318**, 56 (1991).
- [2] G.E. Gadd, et al, *Science*, **227**, 933 (1997) (e referências citadas).
- [3] C. Liu, et al, *Science*, **286**, 1127 (1999).
- [4] P. Kim, C.M. Lieber, *Science*, **286**, 2148 (1999).
- [5] S. J. Tans, et al, *Nature*, **393**, 49 (1998).
- [6] P.L. McEuen, *Nature*, **393**, 15 (1998).
- [7] A. C. M. Carvalho, ***Estrutura Eletrônica de Nanotubos de Nitreto de Carbono***. Tese de Doutorado. IFGW/UNICAMP (2004).
- [8] H. Liu, *Phys. Lett. A*, **339**, 378 (2005).
- [9] T. Triozon, et al, *Nanotechnology*, **16**, 230 (2005).
- [10] J. Lefebvre, et al, *Carbon*, **38**, 1745 (2000).
- [11] W.B. Choi, et al, *Applied Physics Letters*, **75**, 3129 (1999).

Métodos Quânticos

1.1 Teoria Quântica

O estudo da estrutura microscópica de moléculas e sólidos é baseado na teoria quântica que fundamenta-se num conjunto de postulados estabelecidos e testados por meio de fatos experimentais.

Em seu estado atual, a teoria quântica admite uma sucinta apresentação baseada no Problema de Heisenberg [1, 2]. Em nosso estudo desenvolveremos essa formulação de forma resumida e para isto partiremos das formulações de Lagrange e Hamilton da mecânica clássica.

Nosso resultado principal é a apresentação da Equação de Schrödinger dependente e independente do tempo.

1.1.1 Equações de Lagrange e Hamilton

Na formulação de Lagrange o *estado* de um sistema dinâmico com um número n finito de graus de liberdade é dado, em qualquer instante, fixando-se as componentes das *coordenadas generalizadas* $q = (q_1, q_2, \dots, q_n)$ e as *velocidades generalizadas* $\dot{q} = (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n)$. A dinâmica do sistema é descrita por uma função do tempo $q = q(t)$, que dá a evolução das coordenadas generalizadas; as velocidades generalizadas tomam a forma $\dot{q} = dq/dt$. O espaço definido pelas coordenadas é o espaço de configurações.

A classe de funções $q = q(t)$ fisicamente admissível é determinada por uma lei dinâmica obtida usando o *funcional ação* definido por:

$$S = S[q(t)] = \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t) dt \quad (1.1)$$

Impondo a (1.1) à condição de extremos, $\delta S = 0$, resulta que

$$\frac{\partial L}{\partial q} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} = 0 \quad (1.2)$$

que é equação de Euler-Lagrange e determina $q(t)$ fisicamente aceitável.

A função Lagrangiana L é dada por:

$$L = T - V \quad (1.3)$$

Com T a energia cinética e V a energia potencial.

A equação (1.2) é equivalente ao sistema de equações

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (1.4)$$

Conhecidas como *equações canônicas de Hamilton*, onde a função de Hamilton ou Hamiltoniana $H = (q, p, t)$ é obtida pela eliminação dos \dot{q}_i ($i = 1, 2, \dots, n$) entre as relações:

$$p_i = \frac{\partial H}{\partial \dot{q}_i} \quad (1.5)$$

e

$$H = \sum_{i=1}^n p_i \dot{q}_i - L(q, \dot{q}, t). \quad (1.6)$$

As equações de Hamilton traduzem o princípio variacional baseado no *funcional ação de várias variáveis canônicas*,

$$\bar{S} = \bar{S}[q(t), p(t)] = \int_{t_1}^{t_2} [\dot{q} p - H(q, p, t)] dt, \quad (1.7)$$

onde $\mathcal{L}p = (\mathcal{L}_1 p_1 + \mathcal{L}_2 p_2 + K + \mathcal{L}_n p_n)$. De fato as equações (1.4) resultam das condições de extremo:

$$\frac{\partial \bar{S}}{\partial q(t)} = 0, \quad \frac{\partial \bar{S}}{\partial p(t)} = 0. \quad (1.8)$$

O princípio da ação mostra que o funcional $\bar{S} = \bar{S}[q(t), p(t)]$ tem um extremo para o par de funções n-uplas reais $q(t)$ e $p(t)$, soluções de (1.4). O espaço definido por essas funções é chamado de *espaço de fase* \mathbf{F} em que cada ponto de \mathbf{F} denota um *estado* do sistema físico na formulação de Hamilton e as funções f definidas sobre \mathbf{F} são as *observáveis clássicas*. Uma expressão geral de $f(q, p)$ é:

$$f = \frac{1}{2} \sum_{ij} \alpha_{ij} q_i q_j + \sum_{ij} \beta_{ij} q_i p_j + \frac{1}{2} \sum_{ij} \gamma_{ij} p_i p_j + \sum_i \xi_i q_i + \sum_j \eta_j p_j + \varpi, \quad (1.9)$$

onde α_{ij} , β_{ij} , γ_{ij} , ξ_i , η_j e ϖ são constantes.

Definindo-se as constantes com n componentes $\xi = (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n)$, $\eta = (\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n)$ e as matrizes $n \times n$, $\alpha = [\alpha_{ij}]$, $\beta = [\beta_{ij}]$, $\gamma = [\gamma_{ij}]$ com α e γ simétricas, a expressão (1.9) pode ser reescrita como:

$$f = \frac{1}{2} q \cdot \alpha \cdot q + q \cdot \beta \cdot p + \frac{1}{2} p \cdot \gamma \cdot p + \xi \cdot q + \eta \cdot p + \varpi. \quad (1.10)$$

Para duas observáveis clássicas f e g , define-se o parênteses de Poisson como:

$$[f, g]_p \equiv \frac{\partial f}{\partial q} \cdot \frac{\partial g}{\partial p} - \frac{\partial g}{\partial q} \cdot \frac{\partial f}{\partial p} = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial g}{\partial q_i} \frac{\partial f}{\partial p_i} \right). \quad (1.11)$$

Usando a definição do parêntesis de Poisson, as equações canônicas de Hamilton podem ser escritas como:

$$\dot{q} = [q, H]_p \quad (1.12a)$$

$$\dot{p} = [p, H]_p; \quad (1.12b)$$

que são casos particulares da equação

$$\frac{df}{dt} = \mathcal{L} = [f, H]_p, \quad (1.13)$$

com f definido como qualquer observável clássica.

Os parênteses de Poisson para as funções n -uplas $q(t)$ e $p(t)$ têm valores específicos, ou seja,

$$[q_i, q_j]_p = 0 \quad (1.14a)$$

$$[p_i, p_j]_p = 0 \quad (1.14b)$$

$$[q_i, p_j]_p = \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2, \dots, n. \quad (1.14c)$$

As relações (1.14) são denominadas de Parênteses de Poisson Fundamentais.

1.1.2 Problema de Heisenberg

Apresentadas as formulações Lagrangiana e Hamiltoniana é possível estabelecer o processo de quantização de um sistema físico com n graus de liberdade através da solução do Problema de Heisenberg, ou seja: encontrar os operadores lineares $\hat{p}_j(t)$ e $\hat{q}_j(t)$, $j = 1, 2, \dots, n$ que atuam em um espaço de Hilbert (\mathcal{H}) satisfazendo as relações:

$$[\hat{q}_k(t), \hat{q}_j(t)] = [\hat{p}_k(t), \hat{p}_j(t)] = 0 \quad (1.15a)$$

$$[\hat{q}_k(t), \hat{p}_j(t)] = i\eta\delta_{kj} \quad (1.15b)$$

e

$$\mathcal{L}_k(t) = \frac{i}{\eta} [H(\hat{q}(t), \hat{p}(t)), \hat{q}_{k(t)}] \quad (1.16a)$$

$$\mathcal{L}_k(t) = \frac{i}{\eta} [H(\hat{q}(t), \hat{p}(t)), \hat{p}_k(t)] \quad (1.16b)$$

Onde:

$$\hat{q}(t) = (\hat{q}_1(t), \hat{q}_2(t), \dots, \hat{q}_n(t)) \quad (1.17)$$

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (\text{comutador}) \quad (1.18)$$

$$\hat{p}(t) = (\hat{p}_1(t), \hat{p}_2(t), \dots, \hat{p}_n(t)) \quad (1.19)$$

Em que \hbar é a constante de Planck h dividida por 2π .

A solução do *Problema de Heisenberg* foi obtida por von Neumann [3, 4] e compreende duas partes:

Etapa Cinemática: etapa que compreende a determinação dos operadores lineares e auto-adjuntos sobre um espaço de Hilbert (+) satisfazendo as relações:

$$[\hat{q}_j^0, \hat{q}_k^0] = [\hat{p}_j^0, \hat{p}_k^0] \quad (1.20a)$$

$$[\hat{q}_j^0, \hat{p}_k^0] = i\hbar\delta_{jk}. \quad (1.20b)$$

Neste caso

- (i) O espaço de Hilbert é o espaço \mathcal{L}^2 das funções complexas quadrado integrável $\psi(q_1, q_2, \dots, q_n)$ definidas sobre o espaço de configurações dos argumentos reais q_k ($-\infty < q_k < \infty$);
- (ii) Os operadores lineares \hat{q}_k^0 e \hat{p}_k^0 são auto-adjuntos e dados no espaço \mathcal{L}^2 por:

$$\hat{q}_k^0 \psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = q_k \psi(q_1, q_2, \dots, q_n) \quad (1.21a)$$

$$\hat{p}_k^0 \psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_k} \psi(q_1, q_2, \dots, q_n) \quad (1.21b)$$

Os operadores 1.21a e 1.21b coincidem com os operadores introduzidos por Schrödinger, na formulação denominada mecânica ondulatória, na representação das coordenadas.

Etapa dinâmica: etapa que compreende a determinação do operador hamiltoniano $H(\hat{q}_k^0, \hat{p}_k^0, t)$ auto-adjunto obtido substituindo – se, na expressão clássica, as variáveis canônicas q_k, p_k pelos operadores \hat{q}_k^0, \hat{p}_k^0 , respectivamente. O operador $H(\hat{q}^0, \hat{p}^0, t)$ assim construído, define pela equação:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{T}(t, t_0)}{\partial t} = H((\hat{q}^0, \hat{p}^0, t) \hat{T}(t, t_0)), \quad \hat{T}(t_0, t_0) = 1, \quad (1.22)$$

o operador unitário $\hat{T}(t_0, t_0)$, com o qual obtêm-se:

$$\hat{q}_k(t) = \hat{T}(t, t_0)^{-1} \hat{q}_k^0 \hat{T}(t, t_0) \quad (1.23a)$$

$$\hat{p}_k(t) = \hat{T}(t, t_0)^{-1} \hat{p}_k^0 \hat{T}(t, t_0); \quad (1.23b)$$

que são as soluções das equações (1.15) e (1.16).

O problema de Heisenberg pode também ser formulado para a teoria quântica de campos sendo que nesse caso denominado Problema de Heisenberg e Pauli [6–8], que traduz um princípio variacional dentro da estrutura quântica e que foi enunciado por Schwinger em 1951 [9, 10] e é denominado *Princípio Quântico da Ação Estacionária*.

1.1.3 Descrição de Schrödinger

Na teoria quântica, a função complexa $\psi = \psi(q)$ descreve o *estado* do sistema físico. A quantidade positiva definida $|\psi(q)|^2$ é interpretada como a densidade de probabilidade para encontrar-se o sistema no ponto q , se uma medida da coordenada q for realizada.

A dinâmica do sistema exige que a função ψ tenha uma dependência temporal $\psi = \psi(q, t)$ e supondo que esta refira-se ao estado do sistema no instante t_0 e que $\psi(q, t)$ seja obtida a partir de $\psi(q, t_0)$ pela ação do operador $\hat{T}(t_0, t_0)$, ou seja,

$$\psi(q, t) = \hat{T}(t, t_0) \psi(q, t_0) \quad (1.24)$$

Segue de (1.22) que

$$i\hbar \frac{\partial \psi(q, t)}{\partial t} = H(\hat{q}^0, \hat{p}^0, t) \psi(q, t), \quad (1.25)$$

conhecida como *equação de Schrödinger dependente do tempo*.

O operador $H(\hat{q}^0, \hat{p}^0, t)$ é por definição o hamiltoniano do sistema. \hat{H} é obtido da função hamiltoniana $H = H(p, q, t)$ com a substituição de q e p pelos operadores \hat{q}^0 e $-i\eta \frac{\partial}{\partial q}$, respectivamente.

A equação (1.22) e a condição $\hat{T}(t_0, t_0) = 1$ podem ser combinadas na equação integral:

$$\hat{T}(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\eta} \int_{t_0}^t H(\hat{q}^0, \hat{p}^0, t') \hat{T}(t', t_0) dt'. \quad (1.26)$$

E considerando (1.24) temos:

$$\psi(q, t) = \exp\left[\frac{-i}{\eta}(t - t_0)\hat{H}\right]\psi(q, t_0) \quad (1.27)$$

que é a solução de (1.25). Se \hat{H} tiver uma dependência explícita do tempo, deve-se usar métodos aproximados para resolvê-la.

No caso de um *estado* do sistema representado por uma função $\psi = (q, t)$, o *valor médio* de uma observável $f(q, p)$ é postulado como

$$\langle f \rangle = \int \psi(q, t) * f(q, -i\eta \frac{\partial}{\partial q}) \psi(q, t) dq, \quad (1.29)$$

com $\int |\psi(q, t)|^2 dq = 1$.

1.1.4 Notação de Dirac

A função $\psi(q, t)$ é denominada *função de estado* na representação das coordenadas. Para efetuar uma medida das coordenadas é preciso preparar o sistema, ou seja, submetê-lo a ações experimentais de forma a deixá-lo com certas características bem definidas, isto é, deixá-lo com valores definidos para alguns observáveis físicos. Designando os observáveis por $(\hat{A}_1, \hat{A}_2, \dots, \hat{A}_n) = \hat{A}$ e sendo $(a'_1, a'_2, \dots, a'_n) = a'$ seus valores obtidos no processo de preparação, a equação completa para a função de estado deve ser:

$$i\eta \frac{\partial \psi_{a'}(q,t)}{\partial t} = H(\hat{q}^0, \hat{p}^0, t) \psi_{a'}(q,t) \quad (1.30)$$

com $\psi_{a'}(q,t)$ sendo a amplitude de probabilidade caracterizada pelos valores $(a'_1, a'_2, \dots, a'_n) = a'$ no ponto $q = (q_1, q_2, \dots, q_n)$.

A forma $\psi_{a'}(q,t)$ para a função de estado é denominada *notação de Schrödinger*. Na *notação de Dirac* usa-se o bra $\langle \ | \ \rangle$ e o ket $(\ | \)$ para designar os estados, de modo que a função de estados é notada por:

$$\psi_{a'}(q,t) = \langle q | a', t \rangle. \quad (1.31)$$

O estado físico caracterizado, no instante t , pelos valores a' para os observáveis \hat{A} é denotado pelo ket $|a'_1, a'_2, \dots, a'_n; t\rangle \equiv |a'; t\rangle$ e para cada ket $|a'; t\rangle$ há um correspondente bra $\langle a'; t|$.

A notação de Dirac [5] adquire significado preciso na estrutura matemática de espaço vetorial e seu dual onde os valores de estado kets constituem o espaço \mathbb{H} e os vetores de estados brás pertencem ao seu dual \mathbb{H}^* . O bra ket $\langle \ | \ \rangle$ é uma forma que define o produto escalar em \mathbb{H} .

O número de observáveis independentes, necessário para caracterizar um estado do sistema, está diretamente relacionado com o número de graus de liberdade; esses observáveis devem ser tais que os operadores auto-adjuntos em \mathbb{H} , que os descrevem, comutem entre si. Este conjunto de observáveis é dito formado de *observáveis compatíveis* e denominado um *conjunto completo* [5].

Dada uma amplitude de probabilidade $\langle a'; t' | a''; t'' \rangle$ qualquer variação $\delta \langle a'; t' | a''; t'' \rangle$ pode ser expressa como:

$$\delta \langle a'; t' | a''; t'' \rangle = i \langle a'; t' | \delta W | a''; t'' \rangle \quad (1.32)$$

onde δW é um operador hermitiano infinitesimal.

1.1.5 Estados Estacionários

Consideremos a equação de *Schrödinger* (1.30). Se \hat{H} for independente do tempo pode-se usar a separação de variáveis

$$\psi(q, t) = \varphi(q)\chi(t) \quad (1.33)$$

onde estamos deixando de indicar os valores de a' , em (1.30), como índice.

Sendo $H(\hat{q}^0, \hat{p}^0)$ o operador diferencial linear em q e $\frac{\partial}{\partial q}$, substituindo-se (1.33) em (1.30), encontra-se:

$$\chi(t) = \exp\left[\frac{-i}{\eta} Et\right], \quad t_0 = 0 \quad (1.34)$$

onde E é a constante de separação, e que $\varphi(q)$ satisfaz a equação:

$$\hat{H}\varphi(q) \equiv H(\hat{q}^0, \hat{p}^0)\varphi(q) = E\varphi(q); \quad (1.35)$$

Conhecida como equação de *Schrödinger independente do tempo*.

Esta é uma equação de autovalor e diz-se que $\varphi(q)$ é uma autofunção de \hat{H} , com autovalor E . Se \hat{H} admitir um conjunto completo de autofunções $\varphi_i(q)$, associadas a um conjunto de autovalores E_i , teremos:

$$\hat{H}\varphi_i(q) = E_i\varphi_i(q), \quad i = 1, 2, \dots \quad (1.36)$$

Com

$$\int \varphi_i^*(q)\varphi_j(q)dq = \delta_{ij} \quad (\text{ortonormalização}) \quad (1.37)$$

e

$$\sum_i \varphi_i^*(q')\varphi_i(q'') = \delta(q' - q'') \quad (\text{completude}) \quad (1.38)$$

onde $\delta(q' - q'')$ é a função delta de Dirac.

A solução geral de (1.30) será então:

$$\psi(q,t) = \sum_j C_j \varphi_j(q) \exp\left[\frac{-i}{\hbar} E_j t\right] dq \quad (1.39)$$

onde cada parcela é chamada de *estado estacionário* do sistema. Usando (1.39) segue que, o valor médio de um observável f será:

$$\begin{aligned} \langle f \rangle &= \int \varphi_j^*(q) \exp\left[\frac{i}{\hbar} E_j t\right] \hat{F} \varphi_j(q) \exp\left[\frac{-i}{\hbar} E_j t\right] dq \\ &= \int \varphi_j^*(q) \hat{F} \varphi_j(q) dq = \langle f \rangle_{t=0} \end{aligned} \quad (1.40)$$

isto é, o valor médio permanece constante no tempo.

1.1.6 Autofunção Simultânea: Constantes de Movimento

Uma classe importante de operadores é aquela que comuta com o Hamiltoniano. Como pode ser visto da equação de movimento de Heisenberg se um operador qualquer \hat{f} é tal que:

$$[\hat{H}, \hat{f}] = 0 \quad (1.41)$$

então:

$$\hat{f} = 0 \quad (1.42)$$

e, portanto a grandeza física associada ao operador \hat{f} é constante e são os valores desta grandeza que caracterizam o estado. As autofunções de \hat{H} são também autofunções do conjunto de operadores que comutem com \hat{H} . Se $[\hat{H}, \hat{A}] = 0$ e $\hat{H}\varphi_n = \varepsilon_n \varphi_n$ então

$$\hat{H}\hat{A}\varphi_n = \hat{A}\hat{H}\varphi_n = \varepsilon_n \hat{A}\varphi_n \quad (1.43)$$

portanto $\hat{A}\varphi_n$ também é autofunção do operador \hat{H} com o mesmo valor de ε_n e não havendo degenerescência então $\hat{A}\varphi_n$ deve ser proporcional a φ_n , ou seja:

$$\hat{A}\varphi_n = a_n\varphi_n \quad (1.44)$$

e assim, φ_n é também autofunção do operador \hat{A} . Se houver degenerescência não podemos afirmar imediatamente que $\hat{A}\varphi_n$ é diferente de φ_n por uma constante e neste caso a solução φ_n de $\hat{H}\varphi_n = \varepsilon_n\varphi_n$ não é única, nesse sentido note que se φ_1 e φ_2 são soluções de \hat{H} com o mesmo valor de ε então *qualquer* combinação de φ_1 e φ_2 é também solução com o mesmo valor ε . De fato:

$$\Phi = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2, \quad (1.45)$$

então, como pode ser visto,

$$\hat{H}\Phi = \varepsilon\Phi \quad (1.46)$$

para quaisquer valores de C_1 e C_2 . É possível obter uma combinação tal que Φ seja autofunção de \hat{A} . Em consequência, se $[\hat{H}, \hat{A}] = 0$, \hat{H} e \hat{A} podem ter autofunção simultânea. Um caso interessante é se

$$[\hat{H}, \hat{A}] = 0 \quad [\hat{H}, \hat{B}] = 0; \quad (1.47)$$

mas,

$$[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0. \quad (1.48)$$

Como \hat{H} e \hat{A} podem ter autofunções simultâneas, e igualmente \hat{H} e \hat{B} podem ter autofunções simultâneas, mas \hat{A} e \hat{B} não podem ter autofunções simultâneas, então existem dois conjuntos de autofunções e, portanto, o espectro \hat{H} é degenerado. A degenerescência do átomo de hidrogênio com respeito ao número quântico l é frequentemente chamada de *acidental*. No entanto pode ser entendida nos mesmos termos. O vetor de Runge-Lenz é conhecido classicamente e é uma constante de movimento do potencial de campo central $V(r) = \text{const}/r$ [11].

Resumindo, dois operadores que comutam entre si podem ter o mesmo conjunto de autofunções. Se um destes operadores for \hat{H} então os números quânticos associados ao operador \hat{A} , onde $[\hat{A}, \hat{H}] = 0$, e \hat{H} caracterizam o estado quântico, pois são constantes de movimento e as grandezas físicas por eles descritas podem ser medidas simultaneamente. Caso $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ então o produto das incertezas ΔA e ΔB nos valores de A e B é nulo, já que o princípio da incerteza afirma que:

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right| \quad (1.49)$$

e daí $\Delta A \cdot \Delta B = 0$.

O princípio limita a precisão da medida simultânea de duas observáveis físicas A e B se $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$.

1.2 A Equação de Schrödinger e Aplicações Preliminares

No item anterior foi apresentada a equação proposta por Schrödinger que descreve o comportamento microscópico da matéria no caso não relativístico, ou seja, a Equação (1.25):

$$i\eta \frac{\partial \psi(q, t)}{\partial t} = \hat{H} \left(q, -i\eta \frac{\partial}{\partial q}, t \right) \psi(q, t). \quad (1.50)$$

O sistema é caracterizado pelo hamiltoniano \hat{H} e nos casos estudados não depende do tempo. Para este caso, considerando $q = \mathbf{r}$, a solução de (1.50) é separável em $\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r})\chi(t)$ onde $\chi(t) = \exp(-iE/\eta)$ e obtemos:

$$\hat{H}\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}). \quad (1.51)$$

Born [12] deu a $\varphi(r)$ a interpretação de que ela está associada com a probabilidade $P(r)dr = |\varphi(r)|^2 dr$ de encontrar a partícula no elemento de volume $d\mathbf{r}$ localizado entre \mathbf{r} e $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$. Portanto, para estados ligados

$$\int_V P(r)dr = \int_V |\varphi(r)|^2 dr = 1. \quad (1.52)$$

Por determinar todas as propriedades estacionárias do sistema, a equação de Schrödinger é equação central da teoria quântica das moléculas e sólidos.

Diferentemente da descrição clássica [13] na teoria quântica pode-se somente fazer previsões probabilísticas sobre a distribuição das partículas nos vários estados individuais acessíveis, e pela indistinguibilidade nenhuma alteração pode ser observada nessas previsões, pois a perturbação dessas partículas não altera o problema dinâmico. As implicações desse fato e como descrever tais sistemas são os temas deste tópico.

1.2.1 O Caso de N Partículas

Para um sistema contendo $N > 2$ partículas indistinguíveis e M é o número de estados de uma partícula linearmente independente, as bases totalmente simétricas e anti-simétricas são construídas, a partir dos operadores de projeção:

$$\hat{A} = \frac{1}{N!} \sum_P \lambda_P \hat{P} \quad (1.53a)$$

$$\hat{S} = \frac{1}{N!} \sum_P \hat{P} \quad (1.53b)$$

Chamados de anti-simetrizador e simetrizador, respectivamente.

Em (1.53) \hat{P} é o operador permutação de N elementos, a soma é sobre todas as $N!$ permutações das N partículas e λ_P é a paridade da permutação \hat{P} .

O uso de (1.53) possibilita obter os vetores de base anti-simétricos e simétricos pelas relações:

$$\begin{aligned}
|a^{(1)}, b^{(2)}, \dots, j^{(\mu)}, \dots, k^{(N)}\rangle^A &= \frac{1}{N!} \sum_P \lambda_P \hat{P} [a^{(1)} b^{(2)} \dots j^{(\mu)} \dots k^{(N)}] \\
&= \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} |a\rangle^{(1)} & |b\rangle^{(1)} & \Lambda & |j\rangle^{(1)} & \Lambda & |k\rangle^{(1)} \\ |a\rangle^{(2)} & |b\rangle^{(2)} & \Lambda & |j\rangle^{(2)} & \Lambda & |k\rangle^{(2)} \\ \mathbf{M} & \mathbf{M} & & \mathbf{M} & & \mathbf{M} \\ |a\rangle^{(N)} & |b\rangle^{(N)} & \Lambda & |j\rangle^{(N)} & \Lambda & |k\rangle^{(N)} \end{vmatrix} \quad (1.54)
\end{aligned}$$

esta equação é conhecida como *Determinante de Slater* e notado por $|\psi^{(N)}\rangle^A$ onde (N) indica que o estado se refere a N partículas e onde todos os estados $|a\rangle, |b\rangle, |j\rangle, \dots, |k\rangle$ estão ocupados por uma partícula, e

$$\begin{aligned}
|a^{(1)}, b^{(2)}, \dots, j^{(\mu)}, \dots, k^{(N)}\rangle^S &= \\
&= \frac{1}{\sqrt{N! n_a! n_b! \dots n_k!}} \sum_P \hat{P} [a^{(1)}, b^{(2)}, \dots, j^{(\mu)}, \dots, k^{(N)}] \quad (1.55)
\end{aligned}$$

onde todos os estados $|a\rangle, |b\rangle, \dots, |j\rangle, \dots, |k\rangle$ são ocupados mas pode haver estados com mais de uma partícula; no fator de normalização, n_a, n_b, \dots, n_k são os números de partículas que ocupam os estados $|a\rangle, |b\rangle, \dots, |k\rangle$, respectivamente, e satisfazem a $n_a + n_b + \dots + n_k = N$.

Um estado anti-simétrico geral na base $\{a^{(1)}, b^{(2)}, \dots, l^{(N)}\}^A$ será

$$|\psi^{(1,2,\dots,N)}\rangle^A = \sum_{\{a,b,\dots,l\}} C_{a,b,\dots,l}^A |a^{(1)}, b^{(2)}, \dots, l^{(N)}\rangle^A \quad (1.56)$$

e no estado simétrico na base $|a^{(1)}, b^{(2)}, \dots, l^{(N)}\rangle^S$ será

$$|\psi^{(1,2,\dots,N)}\rangle^S = \sum_{\{a,b,\dots,l\}} C_{a,b,\dots,l}^S |a^{(1)}, b^{(2)}, \dots, l^{(N)}\rangle^S \quad (1.57)$$

onde $\{a, b, \dots, l\}$ referem-se ao conjunto de todos os estados acessíveis de uma partícula $|a\rangle, |b\rangle, \dots, |j\rangle, |k\rangle, |l\rangle, \dots, |m\rangle$.

1.2.2 O Teorema Variacional

No item anterior tratamos de sistemas de uma partícula tal como o H^+ de um elétron no átomo de hidrogênio. No tratamento da estrutura eletrônica, que tem dois elétrons, configura-se efetivamente como primeiro problema onde aparece a interação elétron-elétron. Uma forma de se obter uma solução aproximada é com a utilização do teorema variacional.

Suponha que seja possível definir um funcional $S[f]$ tendo por argumento funções f pertencentes a uma classe \mathcal{F} e que a citada equação seja equivalente à condição de extremos:

$$\frac{\delta S}{\delta f} = 0 \quad (1.58)$$

Se considerarmos como domínio de definição de S uma classe (própria) de funções $\mathcal{F}' \subset \mathcal{F}$, podemos obter soluções aproximadas da equação de referência e a qualidade dessas soluções é determinada pela classe \mathcal{F}' escolhida.

A Equação de Schrödinger independente do tempo é dedutível do cálculo das variações e, portanto a ela pode-se aplicar o argumento da equação (1.58). A demonstração considera dois teoremas:

Teorema 1.1: A equação de Schrödinger é decorrente da condição de extremo do funcional

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}; \quad (1.59)$$

onde \hat{H} é o operador hamiltoniano de um sistema físico.

Há uma função de estado $|\varphi\rangle$ que minimiza esse valor médio e satisfaz a equação de Schrödinger tornando-a equivalente ao teorema variacional.

Teorema 1.2: qualquer que seja o estado dinâmico $|\psi\rangle$ do sistema descrito por \hat{H} , o valor médio de sua energia será igual ou maior do que a energia E_0 do estado fundamental $|\psi_0\rangle$.

A utilização dos teoremas consiste se em determinar numa classe de funções \mathcal{F} dependentes de parâmetros γ que minimizem $E[\psi]$. Como E é sempre maior (ou igual) do que E_0 , quanto menor fizermos E mais nos aproximamos da solução de E_0 procurada. Especificamente, uma solução numérica precisa não garante que a função seja autofunção de \hat{H} .

1.3 Teoria do Orbital Molecular

1.3.1 O Funcional Energia Eletrônica

A teoria do orbital molecular é uma extensão das idéias de Bohr onde existe uma função de estado para cada elétron. A composição destas funções, que forma a função de estado total dos N elétrons, foi desenvolvida originalmente por Hartree, Roothaan, Löwdin e muitos outros [13].

Seja $\varphi_i(r^\mu) = \varphi_i(x^\mu, y^\mu, z^\mu)$ o orbital molecular (O.M) onde x^μ, y^μ, z^μ representam as coordenadas do elétron μ e i indica o estado eletrônico. Seja $\xi(S^\mu)$ a função de spin. O produto entre $\varphi_i(r^\mu)$ e $\xi(S^\mu)$ resulta no que denominamos spin – orbital molecular (S.O.M), e é definido por:

$$\psi_i(q^\mu) = \varphi_i(x^\mu, y^\mu, z^\mu) \xi(S^\mu) = \varphi_i(\mu) \xi(\mu) = \varphi_i^\mu \xi^\mu, \quad (1.60)$$

onde

$$\xi(S^\mu) = \begin{cases} \alpha(\mu) \uparrow \\ \beta(\mu) \downarrow \end{cases}. \quad (1.61)$$

A função de estado total do sistema de N -elétrons é construída como um produto anti-simétrico dos spin-orbitais, de maneira a satisfazer o princípio de exclusão de Pauli, ou seja

$$\Phi = (N!)^{1/2} \hat{A} \{ \psi_1^{(1)} \psi_2^{(2)} \dots \psi_N^{(N)} \} \quad (1.62)$$

onde Φ é a função de estado total para N elétrons e \hat{A} é o operador anti-simetrizador. A relação (1.62) pode ser reescrita na forma de determinante de Slater [14,15]:

$$\Phi = (N!)^{-1/2} \begin{bmatrix} \psi_1^{(1)} & \psi_2^{(1)} & \dots & \psi_N^{(1)} \\ \psi_1^{(2)} & \psi_2^{(2)} & \dots & \psi_N^{(2)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1^{(N)} & \psi_2^{(N)} & \dots & \psi_N^{(N)} \end{bmatrix}. \quad (1.63)$$

A função de estado (1.63) tem algumas características:

- (a) Os S.O.M são linearmente independentes,
- (b) O princípio de exclusão de Pauli é automaticamente satisfeito.

Seja

$$\hat{A} = \frac{1}{N!} \sum_P \lambda_P \hat{P}, \quad (1.64)$$

onde \hat{P} é o operador permutação e $\lambda_P = (-1)^\epsilon$, com ϵ o número de transposições de \hat{P} , ou seja, λ_P é a paridade de \hat{P} .

$$\hat{A}\hat{P} = \frac{1}{N!} \sum_Q \lambda_Q \hat{Q}\hat{P},$$

e como $\lambda_P^2 = 1$,

$$\hat{A}\hat{P} = \frac{1}{N!} \lambda_P \sum_Q \lambda_P \lambda_Q \hat{Q}\hat{P} = \frac{1}{N!} \lambda_P \sum_Q \lambda_Q \lambda_P \hat{Q}\hat{P}.$$

Como as perturbações formam um grupo, podemos dizer que $\hat{Q}\hat{P} = \hat{R}$ e escrever $\sum_Q \rightarrow \sum_R$, uma vez que os elementos $\hat{Q}\hat{P}$, para \hat{P} fixo, quando \hat{Q} varia entre os elementos do grupo, geram todos os elementos do grupo. Então,

$$\hat{A}\hat{P} = \frac{1}{N!} \lambda_P \sum_R \lambda_R \hat{R} = \lambda_P \hat{A}. \quad (1.65)$$

Da mesma maneira, mostra – se que

$$\hat{P}\hat{A} = \lambda_P \hat{A} \quad (1.66)$$

Daí,

$$\hat{A}\hat{P} = \hat{P}\hat{A}$$

Agora,

$$\hat{A}^2 = \left\{ \frac{1}{N!} \left\{ \sum_P \lambda_P \hat{P} \right\} \hat{A} \right\}$$

Que usando (1.66) resulta em

$$\hat{A}^2 = \left\{ \frac{1}{N!} \sum_P \lambda_P (1) \hat{A} \right\} = \frac{N!}{N!} \hat{A} = \hat{A}.$$

Portanto, \hat{A} é um operador idempotente,

$$\hat{A}^2 = \hat{A}$$

Vamos escrever o conjunto dos S.O.M $\psi_k \in \mathbb{H}$ na forma de uma matriz linha

$$\bar{\psi} = (\psi_1 \psi_2 \mathbf{K} \psi_N). \quad (1.67)$$

Como base de \mathbb{H} , ψ'_k 's podem ser submetidos a uma transformação linear,

$$\psi'_k = \sum_{\lambda} \psi_{\lambda} A_{\lambda k}, \quad (1.68)$$

ou seja, $\bar{\psi}' = \bar{\psi} \bar{A}$, onde \bar{A} é uma matriz $N \times N$.

Se designarmos o produto anti-simétrico construído com $\bar{\psi}$ e $\bar{\psi}'$ por Φ e Φ' , respectivamente, teremos que

$$\Phi' = \Phi \text{Det}(\bar{A}). \quad (1.69)$$

A função Φ' representa a mesma situação física que Φ , já que ψ e $\bar{\psi}$ são bases do mesmo espaço de Hilbert \mathbb{H} .

Como os S.O.M ψ_k são linearmente independentes, podemos sempre escolher uma matriz de transformação \bar{A} tal que os ψ'_k 's transformados formem um conjunto ortonormal. Então assumiremos

$$\int \psi_k^*(\mu) \psi_l(\mu) d\tau_{\mu} = \delta_{kl}. \quad (1.70)$$

Conseqüentemente, teremos

$$\int \Phi^* \Phi d\tau = 1. \quad (1.71)$$

A energia do sistema é dada por:

$$E = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau \equiv E[\Phi], \quad (1.72)$$

onde o operador hamiltoniano em unidades atômicas é definido por:

$$\hat{H} = \sum_{\mu} \hat{h}(\mu) + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{1}{r^{\mu\nu}}. \quad (1.73)$$

em (1.73), $\hat{h}(\mu)$ é o operador hamiltoniano de uma partícula para o μ -ésimo elétron movendo-se no campo dos núcleos; $\hat{h}(\mu)$ é um operador hermitiano e linear expresso por

$$\hat{h}(\mu) = -\frac{\nabla_{\mu}^2}{2} - \sum_A \frac{1}{r^{\mu A}} \quad (1.74)$$

com $\frac{1}{2}\nabla_{\mu}^2$ sendo a energia cinética do elétron μ , e $\sum_A \frac{1}{r^{\mu A}}$ a energia coulombiana da interação elétron – núcleo.

Trataremos inicialmente dos casos de camada fechada [16] onde todos os orbitais moleculares são duplamente ocupados. Utilizaremos as seguintes notações:

$$\psi_{2i-1}(\mu) = \varphi_i(\mu)\alpha, \quad \psi_{2i}(\mu) = \varphi_i(\mu)\beta, \quad i = 1, 2, \dots, K, \quad n = \frac{N}{2}. \quad (1.75)$$

Introduzindo a notação matricial onde $\bar{\varphi}$ é a matriz linha $(1 \times n)$ com n colunas e $\bar{\eta}$ a matriz linha (1×2) com duas colunas,

$$\begin{aligned} \bar{\varphi} &= (\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n) \\ \bar{\eta} &= (\alpha \beta) \end{aligned}$$

a matriz $\bar{\psi}$ representando o conjunto de spin – orbitais é dado pelo produto direto

$$\bar{\psi} = \bar{\varphi} \otimes \bar{\eta} \quad (1.76)$$

Da equação (1.70) segue que:

$$\int \varphi_i^* \beta \varphi_j \beta d\tau = \int \varphi_i^* \varphi_j d\mathcal{V} = \delta_{ij} \quad (1.77)$$

ou seja, os O.M formam um conjunto ortonormal.

O produto anti – simétrico (3.32), no caso de camada fechada, é dado por:

$$\Phi = [(2n)!]^{1/2} \hat{A}[(\varphi_1 \alpha)^1 (\varphi_1 \beta)^2 \dots (\varphi_n \alpha)^{2n-1} (\varphi_n \beta)^{2n}] \quad (1.78)$$

para $N = 2n$ elétrons.

Utilizando (1.73), com os spin – orbitais moleculares da forma de

$$\psi_{2j-1}(q^\mu) = \varphi_j(r^\mu) \alpha(S^\mu), \quad \psi_{2j}(q^\mu) = \varphi_j(r^\mu) \beta(S^\mu) \quad (1.79)$$

que são chamadas sucintamente *spin – orbitais* e os determinantes de Slater com elas construídos *determinantes restritos* [17] e considerando como classe \mathcal{F}' as funções monodeterminantis, obtemos o funcional energia eletrônica:

$$E = 2 \sum_i h_i + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.80)$$

onde J_{ij} e K_{ij} são, respectivamente,

$$J_{ij} = \iint \varphi_i^{*\mu} \varphi_j^{*\nu} \varphi_i^\mu \varphi_j^\nu \frac{1}{r^{\mu\nu}} d\mathcal{G}^{\mu\nu} \quad (1.81)$$

e

$$K_{ij} = \iint \varphi_i^{*\mu} \varphi_j^{*\nu} \varphi_j^\mu \varphi_i^\nu \frac{1}{r^{\mu\nu}} d\mathcal{G}^{\mu\nu} \quad (1.82)$$

Em (1.80) J_{ij} representa a interação coulombiana entre as densidades $|\varphi_i|^2$ e $|\varphi_j|^2$; o termo K_{ij} não tem análogo clássico e é conhecido como energia de *exchange* ou de troca. Foi suposto ainda uma configuração em que o número de elétrons N é par e onde se usa apenas $N/2$ funções espaciais $\varphi(r)$ diferentes, cada uma delas associada a um par (α, β) de spins. Neste caso o determinante (1.78) é auto – estado de \hat{S}^2 e \hat{S}_Z com $\mathbf{S} = 0$ e $\mathbf{M}_S = 0$, respectivamente, e exemplifica uma função de estado adaptada em spin (estado singleto).

1.3.2 Método Hartree – Fock

O método Hartree – Fock busca uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de elétrons num átomo, numa molécula ou em um sólido considerando apenas um determinante de Slater [18].

Para obter a melhor aproximação possível nesta forma nomodeterminantal é preciso desenvolver um critério de escolha das funções de estado de uma partícula, isto é, dos *spin – orbitais*, que comporão o determinante de Slater. Esse critério é obtido usando o método variacional.

1.3.2.1 Sistemas de Camadas Fechadas

Seja a equação a resolver

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (1.83)$$

O funcional a estudar torna – se a classe de funções de camada fechada [16,17],

$$E[\varphi_1, \varphi_2, \mathbf{K}, \varphi_{N/2}] = 2 \sum_i h_i + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (1.84)$$

com a soma em (1.84) efetuada nos orbitais moleculares ocupados.

Quando cada orbital molecular φ_i é modificado por uma quantidade infinitesimal $\delta\varphi_i$, a variação da energia será:

$$\delta E = 2 \sum_i \delta h_i + \sum_{ij} (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) \quad (1.85)$$

ou

$$\begin{aligned} \delta E = 2 \sum_i \int (\delta\varphi_i^*) h \varphi_i d\mathcal{G} + \sum_{ij} \left\{ \int (\delta\varphi_i^*) (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \varphi_i d\mathcal{G} + \right. \\ \left. \int (\delta\varphi_i^*) (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) \varphi_j d\mathcal{G} \right\} + 2 \sum_i \int \varphi_i^* h (\delta\varphi_i) d\mathcal{G} + \end{aligned} \quad (1.86)$$

$$\sum_{ij} \left\{ \int \varphi_i^* (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) (\delta\varphi_i) d\mathcal{G} + \int \varphi_j^* (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) (\delta\varphi_j) d\mathcal{G} \right\}.$$

Cada uma das duas expressões dentro das chaves, depois de uma soma sobre i e j , fornece o mesmo resultado.

É importante salientar que ao atuar sobre uma função φ_i , o operador \hat{F} representa um campo de $2n - 1$ elétrons; isto ocorre devido ao fato que os operadores \hat{J}_i e \hat{K}_i tornam-se iguais quando operam sobre φ_i .

Como o operador \hat{F} depende dos φ_i 's, ele só é conhecido quando os φ_i 's forem determinados. Temos que:

$$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i, \quad i = 1, 2, \dots, N/2, \quad (1.87)$$

Que é conhecida como solução canônica da Hartree – Fock, cuja solução é feita de forma iterativa. Na convergência, as φ_i 's determinam F que por sua vez determina φ_i ; temos neste caso uma solução *autoconsistente* [16, 18].

1.3.2.2 Combinação Linear de Orbitais Atômicos ou Método de Hartree – Fock – Roothaan

A grande maioria dos cálculos de estrutura eletrônica é baseada na teoria de orbitais moleculares em que os φ_i 's são escritos como uma combinação linear de orbitais atômicos [16] (LCAO – MO, do inglês *Linear Combination of Atomic Orbital – Molecular Orbital*) dados *a priori*. Temos

$$\varphi_i = \sum_p x_p C_{pi}, \quad (1.88)$$

onde x_p representa o p -ésimo orbital atômico e φ_i representa o i -ésimo orbital molecular, sendo

$$\int x_p^* x_p d\mathcal{G} = 1. \quad (1.89)$$

Para simplificar nosso tratamento introduziremos a notação matricial:

$$\bar{x} = (x_1, x_2, \dots, x_p, \dots, x_s) \quad (1.90)$$

e

$$\bar{C}_i = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \Lambda & C_{1n} \\ C_{21} & C_{22} & \Lambda & C_{2n} \\ \mathbf{M} & \mathbf{M} & \mathbf{M} & \mathbf{M} \\ C_{s1} & C_{s2} & \Lambda & C_{sn} \end{bmatrix}, \quad (1.91)$$

Onde s é o número de orbitais atômicos linearmente independentes usados na expansão (1.88); isso implica que $s \geq n = \frac{N}{2}$. Após algumas condições obtemos

$$\bar{F}\bar{C} = \bar{S}\bar{C}\varepsilon \quad (1.92)$$

onde em (1.92) usamos o fato de que existe uma transformação unitária que torna $\bar{\varepsilon}$ diagonal.

A equação (1.92) é conhecida como *equação de Hartree – Fock – Roothaan* e que pode ser escrita como:

$$(\bar{F} - \bar{\varepsilon}\bar{S})\bar{C} = 0, \quad (1.93)$$

que é uma generalização da equação de autovalores da matriz hermitiana \bar{F} , já que em (1.93) não temos $\bar{S} = 1$.

Assim, teremos de (1.93) um conjunto de equações:

$$\sum_{p=1}^s (F_{qp} - \varepsilon S_{qp}) C_{pi} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n; p = 1, 2, \dots, s \quad (1.94)$$

onde os autovalores são as raízes da equação secular

$$\det |F_{qp} - \varepsilon S_{qp}| = 0. \quad (1.95)$$

O procedimento para resolver a equação de Hartree – Fock – Roothaan é através do método iterativo chamado de autoconsistente (Self-Consistent Field – SCF) [16] em que o operador de \hat{F} depende dos orbitais a determinar; dessa maneira: (i) faz – se uma escolha inicial para F_{pq} ; (ii) as equações (1.94) e (1.95) são resolvidas; (iii) constrói – se um novo operador \hat{F} e (iv) repete – se o processo iterativo até obter – se uma autoconsistência entre o valor de entrada e o valor de saída para a matriz de população, por exemplo, ou a energia.

1.3.2.3 Correlação Eletrônica

Os métodos descritos até aqui tratam o problema de interação elétron – elétron de forma média, ou de uma interação autoconsistente. Cada elétron participa do potencial que dá origem ao movimento de todos os elétrons. Isto significa que não há um tratamento detalhado onde o movimento de cada elétron é correlacionado com o movimento de todos os outros. A inclusão da contribuição do movimento correlacionado é a principal preocupação dos métodos *ab initio*. É comum se definir a contribuição da energia de correlação como a diferença entre a energia exata não relativista e a energia de Hartree – Fock [19],

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{RHF}. \quad (1.96)$$

A energia de Hartree – Fock não é única. Normalmente, a equação acima se refere ao método Hartree – Fock restrito (RHF). No caso de camada aberta isto significa que a função empregada é autofunção do operador de spin \hat{S}^2 . Assim sendo, como a energia obtida pelo método não restrito é menor que a energia de RHF, somos levados a concluir que a quebra de simetria de spin dá uma contribuição para a energia de correlação. Embora seja difícil visualizá-la ela é simplesmente consequência da definição acima.

Pensando de uma maneira qualitativa, se a energia de correlação significa um aprimoramento além do movimento de partículas independentes, então processos multieletrônicos requerem correlação. A maioria dos casos tratados aqui se refere à correção numérica da solução de Hartree – Fock. Os processos que necessitam de mais de um determinante de Slater podem ser igualmente interpretados como correlação.

Uma outra forma muito aplicada nos últimos anos é tentar obter a solução exata do sistema em estudo diretamente sem ter necessariamente uma partição entre um campo médio

e sua correção. É o caso das Teorias do Funcional da Densidade (DFT – do inglês, *Density Functional Theory*) onde é possível se obter a densidade eletrônica exata e a partir daí a energia exata, sem passar por uma solução de partículas independentes ou sequer pela função de estado.

Os métodos moleculares mais tradicionais utilizam o método Hartree – Fock como ponto de partida em que uma solução regular da equação de Hartree – Fock pode obter até 99% da energia total exata não relativística.

1.3.2.4 Métodos Semi–Empíricos

Cálculos utilizando as equações de Hartree – Fock – Roothaan, seja no caso restrito ou no caso irrestrito, ficam em geral limitados à classe de sistemas mais simples, pois o tempo computacional necessário cresce com M^4 , onde M é o número de funções atômicas de base [20]. Outra dificuldade está no cálculo das integrais $\langle pq|rs\rangle$ já que o modelo usado não considera a correlação eletrônica.

Com o intuito de se obter soluções para problemas moleculares com métodos distintos *a priori* de maneira a aplicá-los a sistemas envolvendo vários átomos, surgiu a linha de pesquisa dos métodos semi-empíricos. Nele todo formalismo autoconsistente da teoria de orbitais moleculares usando a expansão em orbitais atômicos (SCF-LCAO-MO) é mantido e procuram-se resolver as dificuldades inerentes ao método com a introdução de parâmetros. Muitos são os métodos semi-empíricos utilizados podendo citar o CNDO (*Complete Neglect Differential Overlap*), o INDO (*Intermediate Neglect Differential Overlap*) e o NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*) todos baseados na aproximação ZDO (*Zero Differential Overlap*) [21,22]. Informações sobre outros métodos semi-empíricos podem ser vistas na tabela a seguir:

Método	Características
CNDO (CNDO/1, CNDO/2, CNDO/S)	<ul style="list-style-type: none"> • Despreza as integrais de troca. • Retém as integrais de 2-elétrons do tipo $(\mu\mu \nu\nu)$. • Considera uma simetria esférica para orbitais atômicos.
INDO (INDO/1, INDO/2, INDO/S)	<ul style="list-style-type: none"> • Inclui integrais de repulsão de 1-centro entre orbitais atômicos de um mesmo átomo $(\mu\nu^A \lambda\sigma^A)$.
MINDO – modificação do INDO (MINDO/2, MINDO/2', MINDO/3)	<ul style="list-style-type: none"> • Usa um conjunto de parâmetros para avaliar as integrais de 1-centro.
NDDO	<ul style="list-style-type: none"> • Mantém as integrais de 1-centro do INDO. • Adiciona algumas integrais de 2-centros. • Inclui a direcionabilidade dos orbitais em um mesmo átomo para as integrais de repulsão.
MNDO – modificação do NDDO (AM1 e PM3)	<ul style="list-style-type: none"> • Ignora somente as integrais de superposição quando os orbitais atômicos estão centrados em átomos diferentes.
ZINDO (ZINDO/1, ZINDO/2, ZINDO/3)	<ul style="list-style-type: none"> • Versão do INDO. • Inclui interação de configuração (CI) simples e duplas. • Parametrizado para reproduzir transições espectroscópicas no UV visível (ZINDO/S).

Tabela 1.1: Métodos semi-empíricos.

1.4 Teoria do Funcional da Densidade

1.4.1 Introdução

Para um sistema de muitos elétrons, mostramos que podemos transformá-lo num problema tratável como se fez na teoria de Hartree-Fock (HF), que transforma o problema de N corpos em N problemas de um corpo. A função de onda total Ψ , que depende das coordenadas dos N elétrons, é o objeto fundamental. Existe outra maneira de resolver o problema, em que o objeto fundamental é a densidade eletrônica total $\rho(r)$ [23]. Ou seja, a equação de Schrödinger de N elétrons com a função de onda de $3N$ variáveis (sem considerar o spin) pode ser escrita como uma equação da densidade eletrônica com somente três variáveis.

A solução exata foi dada por Hohenberg e Kohn [24] (HK) e é conhecida como “Teoria do Funcional de Densidade (DFT)” e um grande avanço em sua aplicação foi feito por Kohn e Sham [25]. Sua aplicação em átomos, moléculas e sólidos vem crescendo bastante desde a última década e tem se mostrado o método mais eficiente para cálculo de propriedades eletrônicas e estruturais do estado fundamental. Neste capítulo as equações de Kohn-Sham serão o nosso ponto central.

1.4.2 Relação de Thomas-Fermi

Primeiramente vamos fazer um breve resumo histórico, onde se nota que trabalhos anteriores foram decisivos para a formulação HK. Os primeiros trabalhos foram publicados independentemente por Thomas e Fermi, originando a formulação conhecida como aproximação de Thomas-Fermi (TF) a qual descreveremos como Funcional de Thomas-Fermi. O trabalho de Thomas era baseado em quatro hipóteses:

- (1) Correções relativísticas são desprezíveis;
- (2) No átomo há um campo efetivo dado por um potencial v , dependendo somente da distância r dos núcleos de carga Ze , tal que:

$$v \rightarrow 0 \quad \text{quando} \quad r \rightarrow \infty$$

$$vr \rightarrow Ze \quad \text{quando} \quad r \rightarrow 0;$$

(3) Os elétrons estão distribuídos uniformemente num espaço de fase de dimensão seis. Cada par ocupa um volume de h^3 .

(4) O potencial v é por si mesmo determinado pela carga nuclear e sua distribuição eletrônica.

Considere um gás de elétrons livres confinados numa caixa cúbica de lado $L = V^{1/3}$. No caso de elétron livre a solução da equação de Schrödinger é dada por ondas planas

$$\phi_k(r) = \frac{1}{V^{1/2}} e^{ik \cdot r} \quad (1.97)$$

com energia

$$\varepsilon_k = \frac{\eta^2 k^2}{2m} \quad (1.98)$$

Impondo as condições de contorno

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1 \quad (1.99)$$

obtemos que $k_x = n_x 2\pi/L$, $k_y = n_y 2\pi/L$, $k_z = n_z 2\pi/L$, com n_x , n_y e n_z inteiros. Sendo \mathbf{k} múltiplo de $2\pi/L$, cada \mathbf{k} ocupa um volume:

$$\Omega_k = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \quad (1.100)$$

O volume total será dado por uma esfera de raio k_F (elétrons mais energéticos),

$$\Omega_t = \frac{4}{3} \pi k_F^3 \quad (1.101)$$

Para o número total de elétrons (N), considerando que cada estado \mathbf{k} tenha elétrons com spin α e β , a densidade eletrônica será:

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (1.102)$$

Escrevendo uma equação para o elétron no estado \mathbf{k} , onde $v(r)$ é o potencial eletrostático, teremos que em qualquer volume dentro do átomo o vetor \mathbf{k} está conectado à energia pela relação:

$$\varepsilon_k = \frac{\eta^2 k^2}{2m} - e v(r) \quad (1.103)$$

Como não há singularidade na densidade de carga para $R \leq r$, o potencial $v(r)$ e o campo elétrico devem ser contínuos onde R é o raio do íon positivo de carga Z_{ef} a ser determinado. Assim, devemos ter para $r = R$:

$$v(R) = \frac{Z_{ef} e}{R} \quad \text{e} \quad \left. \frac{dv(r)}{dr} \right|_{r=R} = -\frac{Z_{ef} e}{R^2} \quad (1.104)$$

Como o elétron deve estar ligado, sua energia será menor que a energia potencial $-ev(r)$ na superfície. Isto é, a energia do elétron não pode ser maior quando este ocupa o estado \mathbf{k} máximo, $\mathbf{k} = k_F$. De forma que:

$$\frac{\eta^2 k_F^2}{2m} = e[v(r) - v(R)]. \quad (1.105)$$

No modelo de Thomas-Fermi utilizando (1.102) e (1.105), obtém-se v e ρ via equação de Poisson:

$$\nabla^2 v(r) = -4\pi e \rho(r) \quad (1.106)$$

$$\rho(r) = \frac{1}{3\pi^2} \left[\frac{2me}{\eta^2} \right]^{\frac{3}{2}} [\nu(r) - \nu(R)]^{\frac{3}{2}} \quad (1.107)$$

A expressão acima deve ser usada quando $\nu(\mathbf{r}) \geq \nu(\mathbf{R})$, caso contrário $\rho = 0$. Considerando $\nu(\mathbf{r})$ esférico-simétrico tal que $\nu(\mathbf{r}) \equiv \nu(r)$ definimos:

$$\tilde{\nu}(r) = \frac{r}{Ze} [\nu(r) - \nu(R)] \quad (1.108)$$

Usando as variáveis $x = r/a$ com

$$a = \left(\frac{9\pi^2}{128Z} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{\eta^2}{me^2} = 0,88534Z^{-\frac{1}{3}} \frac{\eta^2}{me^2} \quad (1.109)$$

obtemos a equação universal, conhecida como *relação de Thomas-Fermi*

$$\frac{d\tilde{\nu}}{dx^2} = \frac{\tilde{\nu}^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{x}}, \quad (1.110)$$

de forma que a condição de contorno fornece $\tilde{\nu}(0) = 1$ e para $x = R/a$, teremos $\tilde{\nu}(x) = 0$.

Note que com essas condições de contorno podemos obter a quantidade de elétrons dentro de qualquer esfera. Usando (1.107) e (1.108), temos:

$$4\pi \int_0^R \rho(r) r^2 dr = Z \int_0^x x \sqrt{x} \tilde{\nu}(x)^{\frac{3}{2}} dx \quad (1.111)$$

de onde, usando o fato que $\sqrt{x} \tilde{\nu}'' = \tilde{\nu}^{\frac{3}{2}}$, com $\tilde{\nu}(0) = 1$ e com $x \tilde{\nu}'(x) = \frac{-Z_{ef}}{Z}$ resulta em:

$$4\pi \int_0^R \rho(r) r^2 dr = Z - Z_{ef} . \quad (1.112)$$

A expressão (1.107) pode ser obtida de um princípio variacional onde a energia total é o funcional da densidade ρ , escrito na forma:

$$E[\rho] = \lambda \int \rho^{\frac{5}{3}} d^3r - e \int \rho v_N d^3r - \frac{1}{2} e \int \rho v_e d^3r + U_{NN} \quad (1.113)$$

onde $\lambda = (3h^2/10m)(3/8\pi)^{2/3}$, v_N é o potencial devido aos núcleos e v_e é o potencial devido aos elétrons. A primeira integral representa a energia cinética dos elétrons, a segunda integral a energia devido a interação elétron-núcleo e a terceira é a expressão clássica da energia de interação elétron-elétron ou termo de Hartree e o termo U_{NN} a interação núcleo-núcleo.

O funcional de energia $E[\rho]$ pode ser reescrito de maneira a incluir a energia de *exchange* de um gás de elétrons originando as equações conhecidas como Thomas-Fermi-Dirac. O termo *energia de exchange* por unidade volume é dado por:

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} e^2 \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{4}{3}}, \quad (1.114)$$

de forma que $E[\rho]$, o funcional de Thomas-Fermi-Dirac, é escrito como:

$$E[\rho] = \lambda \int \rho^{\frac{5}{3}} d^3r - e \int \rho v_N d^3r - \frac{1}{2} e \int \rho v_e d^3r + U_{NN} - \frac{3}{4} e^2 \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}} d^3r \quad (1.115)$$

Impondo que $E[\rho]$ seja estacionário com respeito a variações de densidade eletrônica ρ , teremos a equação de Thomas-Fermi-Dirac:

$$\rho = \frac{8\pi}{3h^3} (2me)^{\frac{3}{2}} \left[\frac{(2me^3)^{\frac{1}{2}}}{h} + \left(v - v(R) + \frac{(2me^3)^{\frac{1}{2}}}{h} \right) \right]^3. \quad (1.116)$$

1.4.3 Interpretação de Slater para o Termo Exchange

Em 1951, Slater [26] publicou um trabalho cujo objetivo era simplificar as equações de Hartree-Fock para cristais. A complexidade residia no tratamento do termo *exchange*. Seu trabalho analisa este termo.

Consideremos a equação de Hartree-Fock, escrita como:

$$\begin{aligned} \hat{h}\psi_i(q_1) + \left[\sum_{k=1}^n \int \psi_k^*(q_2)\psi_k(q_2) \frac{e^2}{r_{12}} dq_2 \right] \psi_i(q_1) - \\ \sum_{k=1}^n \left[\int \psi_k^*(q_2)\psi_i(q_2) \frac{e^2}{r_{12}} dq_2 \right] \psi_k(q_1) = \varepsilon_i \psi_i(q_1) \end{aligned} \quad (1.117)$$

Observe que as coordenadas são $q\mu \equiv (x\mu, y\mu, z\mu, S\mu)$ onde $S\mu$ é a dependência do spin (α e β) e portanto a integral sobre dq_2 representa uma integração em relação as variáveis espaciais e uma soma sobre as variáveis de spin. O primeiro termo do lado esquerdo é o operador energia cinética mais o operador da interação elétron-núcleo. O segundo termo é operador energia de Hartree, atuando sobre o elétron em q_1 devido a todos os elétrons. O último termo, termo de *exchange*, e o operador atua sobre $\psi_k(q_1)$.

Separando a densidade de carga total ρ em ρ_\uparrow (densidade eletrônica com spin α) e ρ_\downarrow (densidade eletrônica com spin β),

$$\rho = \rho_\uparrow + \rho_\downarrow = -e \sum_{k=1}^n \psi_k^* \psi_k \quad (1.118)$$

Slater interpreta a equação de HF da seguinte forma: a equação (1.117) para o spin-orbital ψ_i descrevendo um elétron com spin α , é a equação de Schrödinger para elétrons num campo oriundo de todos os núcleos e da distribuição de todos os elétrons, $\rho = \rho_\uparrow + \rho_\downarrow$, mas com ρ_\uparrow corrigido; esta correção é devido à remoção da vizinhança do elétron que está descrito por ψ_i , de uma densidade de *carga de exchange* que integrada é igual a uma carga eletrônica e que pode ser considerada como uma esfera de raio

$$r_0(r) = \left(\frac{3e}{4\pi\rho_\uparrow(r)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.119)$$

ou seja, uma esfera que contém um elétron com spin α .

A lacuna devido à ausência de parte da densidade ρ_\uparrow é conhecida como **buraco de Fermi ou buraco de exchange**. A mesma análise pode ser feita para elétrons com spin β , mas geralmente têm-se distribuições $\rho_\uparrow \neq \rho_\downarrow$ em sistema de camada aberta com número de spins $\alpha \neq \beta$. Logo os buracos de exchange serão diferentes. Para Slater, no tratamento via HF as funções orbitais ψ_k com mesmo spin devem apresentar o mesmo buraco. É providencial usar uma espécie de **buraco de exchange médio** para simplificar as equações de Hartree-Fock.

Reescreve-se a equação (1.117) de forma alternativa:

$$\begin{aligned} \hat{h}\psi_i(q_1) + \left[\sum_{k=1}^n \int \psi_k^*(q_2)\psi_k(q_2) \frac{e^2}{r_{12}} dq_2 \right] \psi_i(q_1) - \\ \sum_{k=1}^n \frac{\int \psi_i^*(q_1)\psi_k^*(q_2)\psi_k(q_1)\psi_i(q_2) \frac{e^2}{r_{12}} dq_2}{\psi_i^*(q_1)\psi_i(q_1)} \psi_i(q_1) = \varepsilon_i \psi_i(q_1) \end{aligned} \quad (1.120)$$

Nesta forma o termo de *exchange* é expresso como produto de funções e tem a forma de um operador de um elétron da equação de Schrödinger.

A energia de *exchange* é a energia potencial do elétron em q_1 interagindo com uma *densidade de carga de exchange*,

$$\rho_{ex} = -e \sum_{k=1}^n \frac{\psi_i^*(q_1)\psi_k^*(q_2)\psi_k(q_1)\psi_i(q_2)}{\psi_i^*(q_1)\psi_i(q_1)} \quad (1.121)$$

Note que integrando ρ_{ex} em dq_2 sobre todo o espaço teremos o valor de $-e$. também se $q_2 \rightarrow q_1$, teremos:

$$\rho_{ex} = -e \sum_{k=1}^n \psi_k^*(q_1)\psi_k(q_1). \quad (1.122)$$

A condição anterior satisfeita por (1.121) justifica a análise qualitativa apresentada. Um ponto importante é a diferença entre os métodos, sendo que no HF o buraco de *exchange* para o elétron em q_1 move-se em torno dele, seguindo-o sempre. No caso de Hartree, a correção de carga depende somente do índice i do orbital ψ_i que pode depender de q_1, q_2, \dots

As *cargas de exchange* para diferentes orbitais ψ_i de mesmo spin não são muito diferentes. Então, definindo uma *carga de exchange* média, ponderada sobre todos os i , para cada valor de q_1 .

A probabilidade de um elétron descrito pelo orbital ψ_i estar em q_1 é:

$$\frac{\psi_i^*(q_1)\psi_i(q_1)}{\sum_j \psi_j^*(q_1)\psi_j(q_1)} \quad (1.123)$$

Tomando essa quantidade como modelo para introduzir o fator de peso; teremos a *densidade de carga de exchange média* dada por:

$$\langle \rho \rangle_{ex} = -e \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \psi_j^*(q_1)\psi_k^*(q_2)\psi_k(q_1)\psi_j(q_2)}{\sum_{j=1}^n \psi_j^*(q_1)\psi_j(q_1)}. \quad (1.124)$$

A contribuição de Slater foi mostrar que o potencial de *exchange* deve depender da densidade eletrônica. A proposta é substituir nas equações de Hartree-Fock o termo do potencial de *exchange* dado pela expressão (1.107) onde $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica local, que pode ser calculada como $\sum_i \psi_i^*(q)\psi_i(q)$.

Teremos então a equação de Hartree-Fock-Slater,

$$\hat{h}\psi_i(q_1) + \left\{ \begin{array}{l} \sum_{k=1}^n \int \psi_k^*(q_2)\psi_k(q_2) \frac{e^2}{r_{12}} dq_2 - \\ 3e^2 \left[\frac{3}{8\pi} \sum_k \psi_k^*(q_1)\psi_k(q_1) \right]^{\frac{1}{3}} \end{array} \right\} \psi_i(q_1) = \varepsilon_i \psi_i(q_1); \quad (1.125)$$

que é uma equação muito mais simples de ser utilizada e note que o termo de *exchange* é um funcional de densidade total, comportando-se com $\rho^{1/3}(\mathbf{r})$.

1.4.4 Fundamentos de Teoria do Funcional de Densidade

A Teoria do Funcional de Densidade está alicerçada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn [24].

Teorema 6.1: O potencial externo $v(\mathbf{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.

Prova: Seja ψ o estado fundamental do sistema, caracterizado por um hamiltoniano \hat{H} com um potencial externo $v(\mathbf{r})$, onde $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ (energia cinética + energia de interação elétron-elétron + energia potencial). Suponhamos que exista um outro potencial externo $v'(\mathbf{r})$, resultando em \hat{H}' e um estado fundamental ψ' . Consideraremos que os dois potenciais levam à mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$.

Temos que:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \pi \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle. \quad (1.126)$$

Lembrando que:

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

temos

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d^3 r \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_i v(r) \delta(r - r_i) \int d^3 r_{i+1} \dots \int d^3 r_N \psi^* \psi \\ &= \int \rho(r) v(r) d^3 r \end{aligned} \quad (1.127)$$

Utilizando o resultado da equação anterior na expressão (1.126), teremos:

$$E \pi E' + \int [v(r) - v'(r)] \rho(r) d^3 r. \quad (1.128)$$

Se repetirmos o processo para $\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle$, teremos:

$$E + E' < E' + E. \quad (1.129)$$

Então, como assumimos a mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$ para $v \neq v'$, obtemos um absurdo decorrente do fato de que $\psi \neq \psi'$. Concluindo, o primeiro teorema diz que a densidade $\rho(\mathbf{r})$ do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda do estado em questão assim um observável físico designado por um operador \hat{O} é determinado por:

$$O = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho(r)]. \quad (1.130)$$

Assim, este será o funcional único da densidade.

Teorema 6.2: *A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(\mathbf{r})$ exata,*

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle. \quad (1.131)$$

Prova: Aqui $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade de um determinado estado ψ . Então:

$$\begin{aligned} \rho \neq \rho_0 &\Rightarrow \psi \neq \psi_0, & \text{ou seja,} & & E > E_0 \\ \rho = \rho_0 &\Rightarrow \psi \neq \psi_0, & \text{ou seja,} & & E = E_0. \end{aligned}$$

O segundo teorema expressa que $E[\rho]$ é um funcional de $\rho(\mathbf{r})$, cujo valor mínimo é obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental.

Considerando (1.131) a escrevemos na forma:

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle. \quad (1.132)$$

Em (1.131) $F[\rho]$ é um *funcional universal* válido para qualquer sistema coulombiano e o termo $\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$ depende do sistema em questão.

Analogamente a (1.132) temos:

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle \quad (1.133)$$

Onde ψ_0 é a função do estado fundamental. Como ρ_0 determina ψ_0 e ρ determina ψ e assumindo que tanto ρ_0 como todos os ρ são determinados por algum potencial externo, então podemos o teorema variacional, que resulta:

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (1.134)$$

1.4.5 Equações de Kohn-Sham e Aproximações para o Funcional $E_{xc}[\rho]$

Motivado pelo fato de que as interações de Coulomb são de longo alcance, é conveniente separar do funcional universal $F[\rho]$ a parte coulombiana clássica, tal que:

$$E[\rho] = \int \nu(r)\rho(r)d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + G[\rho]; \quad (1.135)$$

aqui $G[\rho]$ também é um funcional universal que pode ser escrito na forma:

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{xc}[\rho]; \quad (1.136)$$

onde $T_0[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade $\rho(\mathbf{r})$ e $E_{xc}[\rho]$ contém a energia de *exchange* e energia de correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(\mathbf{r})$.

Kohn e Sham [25] apresentaram uma estratégia para o cálculo de estrutura eletrônica de sistemas envolvendo muitas partículas com o uso de $E[\rho]$. Considere o funcional de energia:

$$E[\rho] = \int \nu(r)\rho(r)d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + T_0[\rho] + \int \rho(r)E_{xc}(\rho(r))d^3r \quad (1.137)$$

De acordo com o teorema variacional e com o vínculo que a carga eletrônica total seja fixa temos:

$$\int \rho(r) d^3 r = N \quad (1.138)$$

Da condição de extremo incluindo o vínculo, temos

$$\delta \left(E[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) d^3 r - N \right] \right) = 0, \quad (1.139)$$

obtemos

$$\int \delta \rho(r) \left\{ \frac{\delta T_0}{\delta \rho} + \rho(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3 r' + v_{xc}[\rho] - \mu \right\} d^3 r = 0 \quad (1.140)$$

aqui v_{xc} é o potencial de *exchange - correlação*, dado por:

$$v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (1.141)$$

Escrevendo $T_0[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3 r$ e dada à densidade de carga auxiliar a solução da equação (1.140) pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger de uma partícula

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[\rho] \right) \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (1.142)$$

ou

$$\hat{h}^{KS} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (1.143)$$

onde $v^{KS}[\rho]$ é o potencial efetivo de Kohn-Sham dado por

$$v^{KS} = \rho(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3 r' + v_{xc}(\rho). \quad (1.144)$$

A equação (1.143) é conhecida como equação de Kohn-Sham (KS) e chamaremos \hat{h}^{KS} de hamiltoniano de KS.

Para termos $v^{KS}[\rho]$ é preciso fazer uma escolha *a priori* do funcional de exchange-correlação, $E_{xc}[\rho]$ na qual existem várias aproximações.

Na aproximação LDA (*Local Density Approximation*), supõe-se que $\rho(\mathbf{r})$ varia suavemente nas proximidades do ponto \mathbf{r} , como nas hipóteses de Slater. Assim escreve-se:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^h(\rho(r)) d^3r \quad (1.145)$$

Segue de (1.141) que:

$$v_{xc}[\rho] \equiv \frac{d}{d\rho(r)} (\rho(r) \varepsilon_{xc}^h[\rho(r)]) \quad (1.146)$$

Independente da parametrização, na aproximação LDA o termo $E_{xc}[\rho]$ é dado por:

$$E_{xc}[\rho] \cong E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3r \rho(r) [\varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r))] \quad (1.147)$$

Com o intuito de tornar os procedimentos computacionais mais práticos e simples, essas energias, em geral, têm sido parametrizadas em função do raio de Wigner r_s de forma que ε_c e conseqüentemente v_{xc} possam ser obtidos para qualquer valor de ρ [27,28]. Um refinamento do método LDA normalmente utilizada no formalismo da DFT é expressar o funcional $E_{xc}[\rho]$ em termos do gradiente da densidade de carga total. Essa aproximação é conhecida como expansão generalizada em termos de gradientes GGA (*Generalized Gradient Approximation*) que tem a fórmula funcional [29]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) d^3r \quad (1.148)$$

Alguns funcionais são chamados de funcionais híbridos. São aqueles que misturam uma fração do *exchange* de Hartree-Fock no funcional de *exchange* do DFT.

O estudo de funcionais $E_{xc}[\rho]$ constitui uma área bastante ativa havendo propostas de funcionais que vão além do GGA; uma dessas é o Meta-GGA [31] que incorpora os termos GGA e além disso dependem de uma densidade de energia cinética dada por [30]:

$$\tau(r) = \frac{\eta^2}{2m} \sum_i |\nabla \psi_i(r)|^2, \quad (1.149)$$

resultando num funcional do tipo:

$$\mathbf{E}_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r), \tau(r)]. \quad (1.150)$$

Concluindo esta seção mostraremos que usando as equações de KS, pode-se obter a energia total do sistema em função dos autovalores de ε_i . Considere a equação de KS:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + v_{xc}[\rho] \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (1.151)$$

Multiplicando à esquerda por ψ_i^* , integrando em todo o espaço em todo o espaço, somando todos os orbitais ocupados e comparando com o funcional de energia dado por:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int v(r) \rho d^3 r + \iint \frac{\rho(r') \rho(r)}{|r-r'|} d^3 r d^3 r' + \int \varepsilon_{xc}[\rho] \rho(r) d^3 r, \quad (1.152)$$

teremos:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r') \rho(r)}{|r-r'|} d^3 r d^3 r' + \int \rho(r) [\varepsilon_{xc}(\rho) - v_{xc}(\rho)] d^3 r \quad (1.153)$$

que é a energia total escrita em função dos autovalores ε_i .

1.4.6 O Autovalor na Equação de Kohn-Sham

O teorema de Hohenberg-Kohn mostra que a energia é um funcional único da densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$ e fornece o estado fundamental do sistema. A teoria pode nos fornecer de maneira exata o potencial de ionização de um sistema, que é a diferença entre a energia do estado fundamental de um átomo e a energia do estado fundamental ionizado do sistema ionizado. Pode-se mostrar que a variação da derivada da energia total com respeito à ocupação orbital é igual ao autovalor da equação de Kohn-Sham. Esse resultado é importante para energias de excitações que envolvem o estado fundamental de sistemas com N e $N = 1$ partículas. Aprova definitiva foi feita por Janak [32] que define o funcional de energia cinética $T_0[\rho]$ como:

$$T_0[\rho] = \sum_i^N t_i \quad (1.154)$$

onde

$$t_i = \int \psi_i^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i dr = \varepsilon_i - \int \psi_i^* (v^{KS}[\rho]) \psi_i dr \quad (1.155)$$

isto é, para um sistema de N -elétrons, com a solução de KS constrói-se t_i ; conseqüentemente $T_0[\rho]$ é obtido em termos das N soluções da equação KS com o hamiltoniano efetivo de um elétron \hat{h} . Define-se em seguida a densidade de carga em termos do número de ocupação n_i de cada orbital ψ_i ,

$$\rho(r) = \sum_i n_i |\psi_i(r)|^2 \quad (1.156)$$

e considera-se n_i como um parâmetro que pode assumir valores não inteiros e dessa forma introduz-se uma forma generalizada para o funcional energia cinética

$$\tilde{T} \equiv \sum_i n_i t_i \quad (1.157)$$

e obtém-se uma energia total

$$\tilde{E} \equiv \tilde{T} + U(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (1.158)$$

onde $U[\rho]$ e E_{xc} dependem do valor de n_i . A função \tilde{E} estabelece uma conexão contínua entre os estados fundamentais de sistemas com N e $N + 1$ partículas, via uma mudança em n_i . Observe que \tilde{E} é uma função auxiliar, definida considerando ocupações fracionárias. Considere uma variação de \tilde{E} a um dos n_i :

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial n_i} = t_i \sum_j n_j \frac{\partial t_j}{\partial n_i} + \int \nu^{KS} \left[|\psi_i|^2 + \sum_j n_j \frac{\partial |\psi_j|^2}{\partial n_i} \right] dr. \quad (1.159)$$

Usando a equação (1.155)

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial n_i} = \varepsilon_i + \sum_j n_j \left(\frac{\partial t_j}{\partial n_i} + \int \nu^{KS} \frac{\partial |\psi_j|^2}{\partial n_i} dr \right) \quad (1.160)$$

Notando que $t_i = \int \psi_i^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i dr$ e derivando em relação a n_i , teremos:

$$\frac{\partial t_j}{\partial n_i} = \int \frac{\partial \psi_j^*}{\partial n_i} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_j dr + c.c., \quad (1.161)$$

onde c.c. é o complexo conjugado. Substituindo (1.161) na equação (1.160) teremos:

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial n_i} = \varepsilon_i + \sum_j \varepsilon_j n_j \frac{\partial}{\partial n_i} \int |\psi_j|^2 dr + c.c. \quad (1.162)$$

Como,

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \int |\psi_j|^2 dr = 0 \quad (1.163)$$

pelo fato dos ψ_i serem normalizados obtém-se

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial n_i} = \varepsilon_i \quad (1.164)$$

ou seja, a variação da energia total com respeito a ocupação do orbital n_i é igual ao autovalor associado ao orbital ψ_i .

Usando a relação (1.164) em conexão com o estado fundamental de um sistema de N e $N + 1$ partículas, associando n ($0 \leq n \leq 1$) ao orbital mais baixo desocupado e considerando que \tilde{E} é a energia exata, para $n = 0$ e $n = 1$ teremos:

$$E_{N+1} - E_N = \int_0^1 \varepsilon_i(n) dn . \quad (1.165)$$

Esse cálculo exige o conhecimento de $\varepsilon(n)$ para valores de n entre 0 e 1. Uma aproximação introduzida por Slater [34], conhecida como estado de transição, corresponde a um cálculo de $\varepsilon(n)$ em primeira ordem de aproximação e como a função varia linearmente com n , a diferença de energia total pode ser obtida considerando o ponto médio, $n = 1/2$, ou seja, determinando $\varepsilon(1/2)$.

Almbladh e von Barth [33] demonstraram que para qualquer sistema finito o último autovalor ocupado do DFT é igual à energia de ionização exata e utilizaram o fato de que a equação de Kohn-Sham fornece a densidade de carga exata do estado fundamental, cujo comportamento para $r \rightarrow \infty$ é determinado pelo último autovalor ocupado. E mostraram também, que usando a solução da equação de Schrödinger para um sistema de muitas partículas, que a densidade tem um decaimento exponencial de ionização, ou seja,

$$\rho(r) \equiv \exp(-2Kr), \quad \text{quando} \quad r \rightarrow \infty \quad (1.166)$$

onde

$$\frac{K}{2} = E(N-1) - E(N) \quad (1.167)$$

Como os orbitais de KS têm um comportamento assintótico dado por $\psi_i \equiv \exp(-\varepsilon_i r)$ e o da densidade dado por $\rho(r) \equiv \exp(-2\varepsilon_i r)$, com ε_i referindo-se ao último orbital ocupado e é possível identifica-lo como,

$$\varepsilon_i = E(N) - E(N-1). \quad (1.168)$$

Dessa forma se tivermos o funcional da densidade exato, a equação de Kohn-Sham fornece a energia de ionização do sistema exatamente dado pelo mais autovalor ocupado.

1.5 Cálculo de Ligações Fortes de Moléculas e Sólidos

Em materiais de carbono exceto para o diamante, os elétrons de valência π são relevantes ao transporte e outras propriedades do estado sólido. Um cálculo de ligações fortes (*Tight Binding*) para os elétrons π , apesar de simples, fornece importantes deduções para a compreensão da estrutura eletrônica dos níveis ou bandas π do grafite e de materiais relacionados ao grafite [35].

Nesta secção iremos explicar o método de ligações fortes para um sólido cristalino. No Capítulo 2, mostraremos o desenvolvimento do modelo de ligações fortes para materiais de carbono. Analisaremos também um modelo baseado no método *Tight Binding* para nanotubos de carbono.

1.5.1. Equação Secular

Devido à simetria translacional da célula unitária na direção do vetor de rede, \hat{a}_i , ($i = 1, \dots, 3$), nenhuma função de onda função da direção, Ψ , deve satisfazer o teorema de Bloch

$$T_{\hat{a}_i} \Psi = e^{ik \cdot \hat{a}_i} \Psi, \quad (i = 1, \dots, 3) \quad (1.169)$$

onde $T_{\hat{a}_i}$ é um operador de translação ao longo da direção do vetor \hat{a}_i , e k é o vetor onda. Existem muitas possíveis formas funcionais para Ψ que satisfazem equação (1,169). A forma

mais comumente utilizada para Ψ é uma combinação linear de ondas planas. A razão pelas quais ondas planas são comumente utilizadas é a seguinte: (1) a integração da função de onda plana é fácil e pode ser feito analiticamente, (2), a precisão numérica só depende do número de ondas no plano utilizado. No entanto, o método de onda plana também tem limitações: (1) a computação é de grande escala, e (2), é difícil relacionar a função de onda plana para os orbitais atômicos em sólidos.

Outra forma funcional que satisfaça equação (1,169) é baseada no j -ésimo orbital atômico na célula unitária (ou átomo). No método de ligações fortes, a função de Bloch $\Phi_j(\vec{k}, \vec{r})$ é dada por,

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad (j = 1, \dots, n) \quad (1.170)$$

aqui \vec{R} é a posição do átomo e φ_j denota a função de onda atômica no estado j . O número atômico de funções de onda na célula unitária é denotado por n , e temos n funções de Bloch no sólido para um determinado \vec{k} . Para formar $\Phi_j(\vec{k}, \vec{r})$ na equação (1,170), os φ_j 's em N ($\sim 10^{24}$) células unitárias do plano são ponderadas pelo fator $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{R})$ e, em seguida, são somadas ao longo dos vetores direcionais \vec{R} de todo o cristal. Os méritos da utilização dos orbitais atômicos como funções de Bloch são os seguintes: (1) o número de funções base, n , pode ser pequeno em comparação com o número de ondas planas, e (2), podemos facilmente obter as fórmulas para muitas propriedades físicas deste método. A seguir, consideramos as funções do modelo de ligações fortes da equação (1,170) para apresentar as funções de Bloch.

É claro que a equação (1,170) satisfaz equação (1,169), uma vez que

$$\begin{aligned} \Phi_j(\vec{k}, \vec{r} + \vec{a}) &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \varphi_j(\vec{r} + \vec{a} - \vec{R}) \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}} \frac{1}{N} \sum_{\vec{R} - \vec{a}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{a})} \varphi_j(\vec{r} + (\vec{R} - \vec{a})) \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}} \Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \end{aligned} \quad (1.171)$$

onde usamos a condição periódica de fronteira para $M \equiv N^{-1/3}$ em cada direção do vetor unitário \vec{a}_i ,

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r} + M\vec{a}_i) = \Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (i = 1, \dots, 3) \quad (1.172)$$

coerentes com os limites impostos à condição de translação do vetor $T_{M\vec{a}_i} = 1$. A partir da condição deste limite, os fatores de fase que aparecem na equação (1,170) satisfazem $\exp\{ikMa_i\} = 1$, a partir do qual o número de onda k está relacionado por p inteiro,

$$k = \frac{2p\pi}{Ma_i} \quad (p = 0, 1, \dots, M-1), \quad (i = 1, \dots, 3) \quad (1.173)$$

Em três dimensões, o vetor de onda \vec{k} é definido nas direções para o eixo x, y e z , como k_x, k_y e k_z . Assim existem $M^3 = N$ ondas na primeira Brillouin zona, onde o k_i pode ser considerado como variável contínua.

As autofunções no sólido $\Psi_j(\vec{k}, \vec{r})$ ($j = 1, \dots, n$) onde n é o número de funções de onda de Bloch, são expressas por uma combinação linear de funções Bloch $\Phi_j(\vec{k}, \vec{r})$ como segue:

$$\Psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j'=1}^n C_{jj'}(\vec{k}) \Phi_{j'}(\vec{k}, \vec{r}), \quad (1.174)$$

onde $C_{jj'}(\vec{k})$ são coeficientes a determinar. Uma vez que as funções $\Psi_j(\vec{k}, \vec{r})$ deverá também satisfazer o Teorema de Bloch, o somatório na equação (1,174) é tomado apenas para os orbitais de Bloch $\Phi_{j'}(\vec{k}, \vec{r})$ com o mesmo valor de \vec{k} .

O j -ésimo autovalor $E_j(\vec{k})$ ($j = 1, \dots, n$) como uma função de \vec{k} é dada por

$$E_j(\vec{k}) = \frac{\langle \Psi_j | H | \Psi_j \rangle}{\langle \Psi_j | \Psi_j \rangle} = \frac{\int \Psi_j^* H \Psi_j dr}{\int \Psi_j^* \Psi_j dr} \quad (1.175)$$

onde H é o Hamiltoniano do sólido. Substituindo a equação (1,174) na equação (1,175) e fazendo uma mudança de subscritos, obtemos a seguinte equação,

$$E_i(\mathbf{k}) = \frac{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \langle \Phi_j | \mathbf{H} | \Phi_{j'} \rangle}{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle} \equiv \frac{\sum_{j,j'=1}^n H_{jj'} C_{ij}^* C_{ij'}}{\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'} C_{ij}^* C_{ij'}} \quad (1.176)$$

onde as integrais sobre os orbitais de Bloch orbitais, $H_{jj'}(\mathbf{k})$ e $S_{jj'}(\mathbf{k})$ são chamados integral de matriz de transferência e integrais de matrizes de sobreposição, respectivamente, os quais são definidas por

$$H_{jj'}(\mathbf{k}) = \langle \Phi_j | \mathbf{H} | \Phi_{j'} \rangle, \quad S_{jj'}(\mathbf{k}) = \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle \quad (j, j' = 1, \dots, n). \quad (1.177)$$

Quando se fixar os valores das matrizes $n \times n$ $H_{jj'}(\mathbf{k})$ e $S_{jj'}(\mathbf{k})$ na equação (1,177) para um determinado valor de \mathbf{k} , o coeficiente C_{ij}^* é otimizada de modo a minimizar $E_i(\mathbf{k})$.

Note-se que o coeficiente C_{ij}^* também é uma função de \mathbf{k} , e, portanto, C_{ij}^* é determinado para cada \mathbf{k} . Quando tomamos uma derivada parcial de C_{ij}^* , enquanto fixamos os outros coeficientes $C_{ij'}$, $C_{ij'}^*$, e C_{ij} , obtemos um zero o local para a seguinte condição mínima,

$$\frac{\partial E_i(\mathbf{k})}{\partial C_{ij}^*} = \frac{\sum_{j'=1}^N H_{jj'}(\mathbf{k}) C_{ij'}}{\sum_{j'=1}^N S_{jj'}(\mathbf{k}) C_{ij}^* C_{ij'}} - \frac{\sum_{j'=1}^N H_{jj'}(\mathbf{k}) C_{ij}^* C_{ij'}}{\left(\sum_{j'=1}^N S_{jj'}(\mathbf{k}) C_{ij}^* C_{ij'} \right)^2} \sum_{j'=1}^N S_{jj'}(\mathbf{k}) C_{ij}^* C_{ij'} = 0. \quad (1.178)$$

Quando multiplicamos ambos os lados da equação (1,178) por $\sum_{j'=1}^N S_{jj'}(\mathbf{k}) C_{ij}^* C_{ij'}$ e substituir a expressão para $E_i(\mathbf{k})$ da equação (1,176) para o segundo termo da equação (1,178), obtemos

$$\sum_{j'=1}^N H_{jj'}(\mathbf{k}) C_{ij'} = E_i(\mathbf{k}) \sum_{j'=1}^N S_{jj'}(\mathbf{k}) C_{ij'}. \quad (1.179)$$

Definimos o vetor coluna

$$C_i = \begin{pmatrix} C_{i1} \\ \mathbf{M} \\ C_{iN} \end{pmatrix}, \quad (1.180)$$

A equação (1.179) é expressa como

$$HC_i = E_i(\vec{k})SC_i. \quad (1.181)$$

Transpondo o lado direito da equação (1,181) para a esquerda, obtemos $[\mathbf{H} - E_i(\vec{k})S]C_i = 0$. Se a inversa da matriz $[\mathbf{H} - E_i(\vec{k})S]$ existe, é multiplicar os dois lados de $[\mathbf{H} - E_i(\vec{k})S]^{-1}$ para obter $C_i = 0$ (onde zero denota o vetor nulo), o que significa que a função de onda não é obtida. Assim, a autofunção é dada apenas quando a matriz inversa não existe, de forma compatível com a condição dada por

$$\det[\mathbf{H} - ES] = 0, \quad (1.182)$$

onde a equação (1,182) é chamada de equação secular, e é uma equação de grau n , cuja solução fornece todos os n autovalores de $E_i(\vec{k})$ ($i = 1, \dots, n$) para determinado \vec{k} .

Utilizando a expressão para $E_i(\vec{k})$ nas equações (1,176) e (1,179), os coeficientes C_i são determinados como uma função de \vec{k} . A fim de obter a relação de dispersão de energia (ou de energia bandas) $E_i(\vec{k})$, que resolve a equação secular, equação (1,182), por um número de pontos \vec{k} de alta simetria.

1.6 Referências

- [1] D. Kastter, Ann. Univ. Sarav. Scientis **4**, 206 (1956).
- [2] D. Katler, Ann. Univ. Sarav. Scientia **5**, 186 (1956).
- [3] J. von Neumann, Math. Ann. **104**, 570 (1931).
- [4] J. von Neumann, *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics*, Princeton Univ. Press (1955).
- [5] P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, The Clarendon Press, Oxford (1947).
- [6] L. Garding e A. S. Wightmann, Proc. Nac. Acad. Sci. **40**, 622 (1954).

- [7] L. Garding e A. S. Wightmann, Proc. Nac. Acad. Sci. **40**, 617 (1954).
- [8] T. M. Rocha Filho e J. D. M. Vianna, Int. J. Theor. Phys. **26**, 951 (1987).
- [9] J. Schwinger, Phys. Ver. **82**, 914 (1951).
- [10] J. Schwinger, *Quantum Kinematics and Dynamics*, Addison Wesley Publs. Company, Inc. N. Y. (1991).
- [11] L. D. Landau e E. Lifshitz, Mecânica, Editora Mir (1978).
- [12] J. Leite Lopes, *A Estrutura Quântica da Matéria*, Editora UFRJ; Academia Brasileira de Ciências; Editora Urca, Rio de Janeiro (1992).
- [13] A palestra Nobel pode ser encontrada em <http://www.nobel.se/chemistry>
- [14] J.C. Slater, Phys. Ver. **34**, 1293 (1929).
- [15] E.U. Condon, Phys. Ver. **36**, 1121 (1930).
- [16] C.C.J. Roothaan, Ver. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).
- [17] R. McWeen e B. T. Sutcliffe, *Method of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press, London – 1ª Edição Revisada (1976).
- [18] J.C.Slater, *Quantum Theory Matter – 2ª Edição*, McGraw – Hill, New York (1968).
- [19] P. O. Löwdin, Adv. Chem. Phys. **2**, 207 (1959).
- [20] S. Canuto, *Introdução à Teoria de Perturbação de Muitos Corpos*, I Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, Brasília, Editora da Universidade de Brasília (1989).
- [21] R. Pariser e R. G. Parr, J. Chem. Hys. **21**, 466 (1953).
- [22] J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).
- [23] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. **23**, 542 (1927); E. Fermi, Z. Physik, **48**, 73 (1928).
- [24] P. Hohenberg e W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [25] W. Kohn e L. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [26] J. C. Slater, Phys. Ver. **81**, 385 (1951).
- [27] J. P. Perdew e A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [28] C. O. Almbladh, V. Ekenberg e A. C. Pedrosa Phys. Scripta, **28**, 389 (1983).
- [29] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, Phys. rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [30] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan e P. Blaha, Phys. rev. Lett. **82**, 2544 (1999).
- [31] P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan e P. Blaha, Phys. rev. Lett. **82**, 2544 (1999).
- [32] J. F. Jank, Phys. Rev. B **18**, 7165 (1978).
- [33] C. O. Almbladh, V. von Barth, Phys. Rev. **31**, 3231 (1985).
- [34] J. C. Slater e J. H. Wood, Int. J. Quant. Chem. **45**, 3 (1971).
- [35] Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Physical Properties of Carbon Nanotubes, cap **2**; College Press: London, (1998) (e referências citadas).

Estrutura Eletrônica de Materiais de Carbono

Neste capítulo faremos um resumo do modelo desenvolvido para descrever a estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono.

Esse modelo se baseia na Teoria *Tight Binding* e considera que os elétrons relevantes para o cálculo das propriedades eletrônicas são os elétrons π da camada de valência.

Pela imposição de condições cíclicas de contorno, derivaremos as relações de dispersão para os nanotubos a partir do modelo do grafite em **2D**. Verificaremos que, para esse modelo, tanto a geometria quanto as propriedades eletrônicas dos nanotubos dependem de seu diâmetro e de sua quiralidade.

2.1 Hibridização do Átomo de Carbono

O carbono é um dos elementos químicos mais importantes da natureza e que forma o maior número de estruturas distintas e complexas. Quando consideramos apenas ligações de carbono com outros átomos de carbono, o diamante e o grafite são suas formas mais conhecidas. O átomo de carbono possui quatro elétrons na camada $n = 2$ que podem se organizar de maneiras diferentes para formar ligações covalentes dando origem assim a três hibridizações diferentes, sp^3 , sp^2 e sp , representadas esquematicamente na Figura 2.1. Estas diferentes hibridizações são responsáveis pelas diversas estruturas formadas de carbono. O diamante é um exemplo de hibridização sp^3 , onde cada átomo de carbono forma quatro ligações covalentes σ , rodeado por quatro primeiros vizinhos ocupando os vértices de um tetraedro, o que dá ao diamante uma estrutura cúbica (Figura 2.2(a)) [1]. Esta estrutura faz com que o diamante seja o material mais duro da natureza – devido às fortes ligações σ – e um isolante elétrico. No grafite a hibridização é sp^2 . Nesta o átomo de carbono forma três ligações covalentes σ no plano e uma ligação π originada dos orbitais p perpendiculares ao plano. Com isso o grafite possui uma estrutura tridimensional em camadas, com cada camada formando uma rede do tipo colméia de abelha, com uma distância de $1,42\text{\AA}$ entre os átomos de carbono mais próximos e uma separação de $3,35\text{\AA}$ entre as camadas (Figura 2.2(b)) [1]. O grafite é extremamente rígido no plano (alta constante elástica), mas as camadas são facilmente separadas, pois são mantidas

apenas por forças de van der Waals. Diferentemente do diamante, o grafite é um semi-metal devido à presença dos elétrons π .

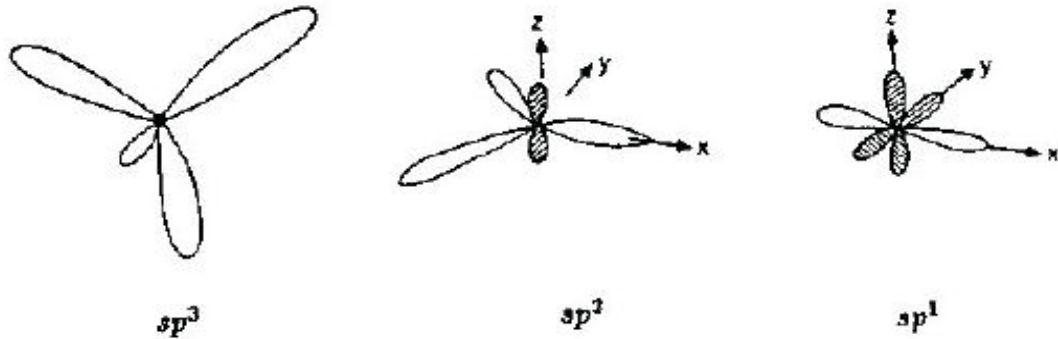


Figura 2.1 - Representação esquemática das hibridizações sp^3 , sp^2 e sp do átomo de carbono.

Durante muito tempo estas eram as únicas estruturas de carbono conhecidas até que, em 1985, observou-se pela primeira vez a molécula de fulereno C_{60} [2] que possui uma estrutura fechada semelhante à de uma bola de futebol, como pode ser visto na Figura 2.2(c). A molécula de C_{60} é formada por 12 pentágonos e 20 hexágonos, e pertence ao grupo de simetria do icosaedro (I_h). Estas estruturas foram os precursores dos nanotubos de carbono, que podem ser definidos como sendo um fulereno alongado em uma direção axial ou como um plano de grafite enrolado e fechado nas extremidades por hemisférios de fulerenos (Figura 2.2(d)).

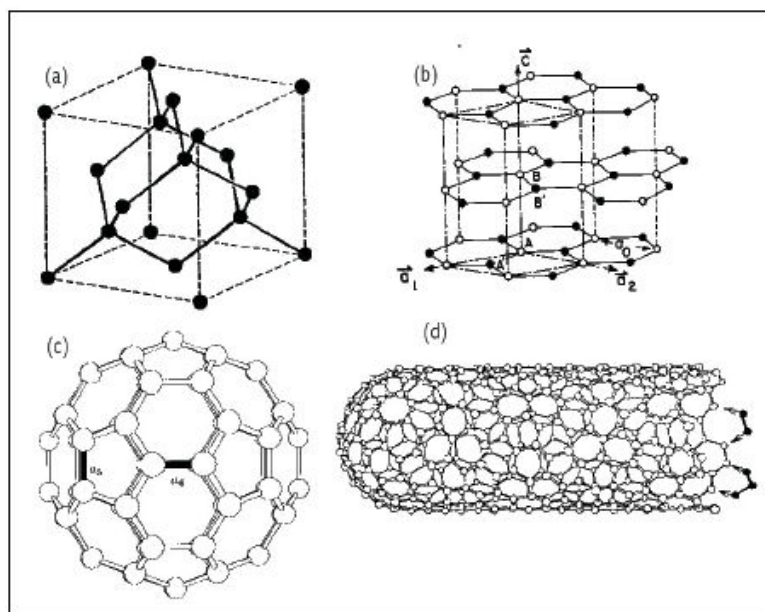


Figura 2.2 - Estruturas de diferentes materiais de carbono (a) diamante, (b) grafite, (c) fulereno e (d) nanotubo.

2.2 O Grafite

A estrutura cristalina ideal do grafite consiste de átomos de carbono ligados formando uma rede hexagonal planar, cada uma dessas empilhada sobre as outras, formando assim uma estrutura tridimensional (Figura 2.3). Cada dois planos adjacentes se encontram deslocados de forma que um átomo do primeiro plano encontra-se no centro do hexágono do segundo plano. Podemos então definir um plano basal **ab** e um eixo **c** na direção em que os planos estão empilhados. A distância mínima entre dois átomos de carbono no plano basal a_0 é $1,42\text{\AA}$. O parâmetro de rede ao longo do eixo **c** (c_0) é $6,71\text{\AA}$ e a distância entre dois planos adjacentes $c_0/2$ é $3,35\text{\AA}$. É essa estrutura que faz com que o grafite seja um material anisotrópico, apresentando um comportamento semimetálico no seu plano basal (**ab**) e baixa condutividade elétrica ao longo da direção axial **c**.

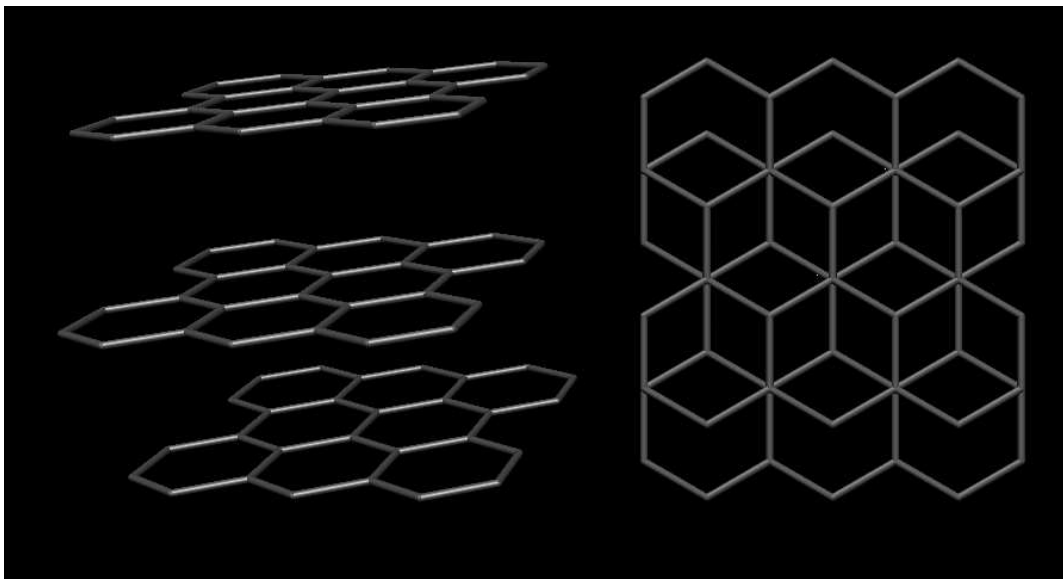


Figura 2.3: Estrutura cristalina do grafite.

Um dos modelos mais simples de obter as estruturas eletrônicas dos estados próximos ao nível de Fermi nos nanotubos de carbono é o do grafeno, que é a estrutura 2D do grafite.

Esta estrutura pode ser considerada como ponto de partida tanto para a determinação estrutural, quanto para a determinação das propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono. Suas propriedades se aproximam muito bem àsquelas do grafeno, já que seu espaçamento interplanar é de $3,35\text{\AA}$, o que é muito maior do que a ligação C-C no plano, e com isto a interação interplanar é mais fraca.

A estrutura eletrônica do grafeno pode ser obtida em um modelo simples de primeiros vizinhos por meio de cálculos teóricos utilizando o modelo *tight binding*. A dispersão de energia, que para este caso deve ser considerada para as bandas π , é dada em função das integrais de transferência γ_0 e de *overlaps*.

A célula unitária do grafeno é representada na figura 2.4 (a). A primeira zona de Brillouin (**ZB**) do grafeno é um hexágono como se observa na figura 2.4 (b), onde \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores base no espaço real, e \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são vetores da rede recíproca. Os três pontos de simetria na **ZB** do grafeno são o centro $\Gamma = (0, 0)$, uma esquina de um hexágono $\mathbf{K} = 1$ e o centro da aresta \mathbf{M} .

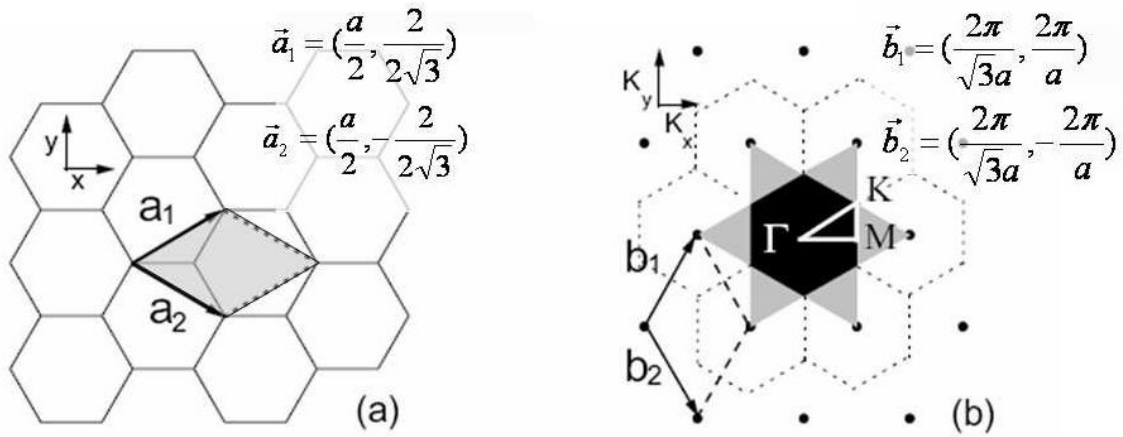


Figura 2.4: (a) Rede hexagonal da folha de grafeno. A célula unitária está definida por a_1 e a_2 . (b) Rede recíproca (pontilhada) com os vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 em correspondência à rede real definida por a_1 e a_2 . A primeira zona de Brillouin se encontra desenhada em cinza escuro e a segunda em cinza claro. O centro da **ZB** é o ponto γ e as esquinas da **ZB** são os pontos \mathbf{K} e \mathbf{K}' . Entre \mathbf{K} e \mathbf{K}' existem pontos \mathbf{M} . Os pontos $\mathbf{K}(\mathbf{M})$ equivalentes estão conectados entre eles pelos vetores da rede recíproca.

No sistema de coordenadas x, y , os vetores no espaço real \vec{a}_1 e \vec{a}_2 da rede hexagonal podem ser expressos como segue:

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

Da mesma maneira, os vetores base b_1 e b_2 da rede recíproca são definidos como:

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right) \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (2.2)$$

os quais correspondem a uma constante de rede de $4\pi/\sqrt{3}a$ no espaço recíproco. A direção dos vetores base \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 da rede recíproca são rodados 30° em relação aos vetores base \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 no espaço real, como se mostra na fig 2.4 (b). Tomando a primeira **ZB** como o hexágono preto da fig 2.4 (b), e a segunda zona de Brillouin com a forma de uma estrela de seis pontas, os três pontos de alta simetria, Γ , \mathbf{K} , e \mathbf{M} , são definidos como o centro, a esquina e o centro da borda, respectivamente.

O número de estados na primeira zona de Brillouin é $(|\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2|)2A/(2\pi)^2 = 2A/A_{cel}$, onde A é a área total da folha de grafeno e A_{cel} a área total da célula unitária no espaço real. O número de estados na primeira zona de Brillouin é igual a duas vezes o número de células na folha completa.

Cada célula unitária na folha de grafeno tem dois átomos de carbono. O átomo de carbono tem quatro elétrons de valência. Três destes formam ligações tipo σ com os átomos vizinhos com interações covalentes e um elétron com interação fraca forma o sistema eletrônico π que está relacionado com as propriedades eletrônicas de transporte. Do modelo de *tight binding*, a banda π do grafeno pode ser expressa como:

$$E_{g2D}^\pm(k) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \varpi(k)}{1 \mu s \varpi(k)} \quad (2.3)$$

onde γ_0 é a integral de *Hopping* do vizinho mais próximo, ε_{2p} é a energia do orbital atômico $2p$, s é a integral de overlap entre os átomos vizinhos. O sinal + no numerador e denominador vão juntos formar a banda de energia de anti-ligante π^* , e da mesma maneira para os sinais (-), que dão a banda π , enquanto a função $\varpi(k)$ é dada por:

$$\varpi(k) = \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^{1/2} \quad (2.4)$$

As relações de dispersão do grafeno bidimensional são representadas pela linha contínua do painel inferior da figura 2.5 através da zona de Brillouin toda, por meio dos parâmetros $\varepsilon_{2p} = 0$, $\gamma_0 = 3.033$ eV, e $s = 0.129$ que reproduzem os cálculos de primeiros princípios da banda de energia do grafeno e os dados experimentais. Da mesma maneira, a relação de dis-

persão de energia ao longo o eixo de alta simetria, e o perímetro do triângulo K Γ M são mostrados no painel superior da figura 2.5.

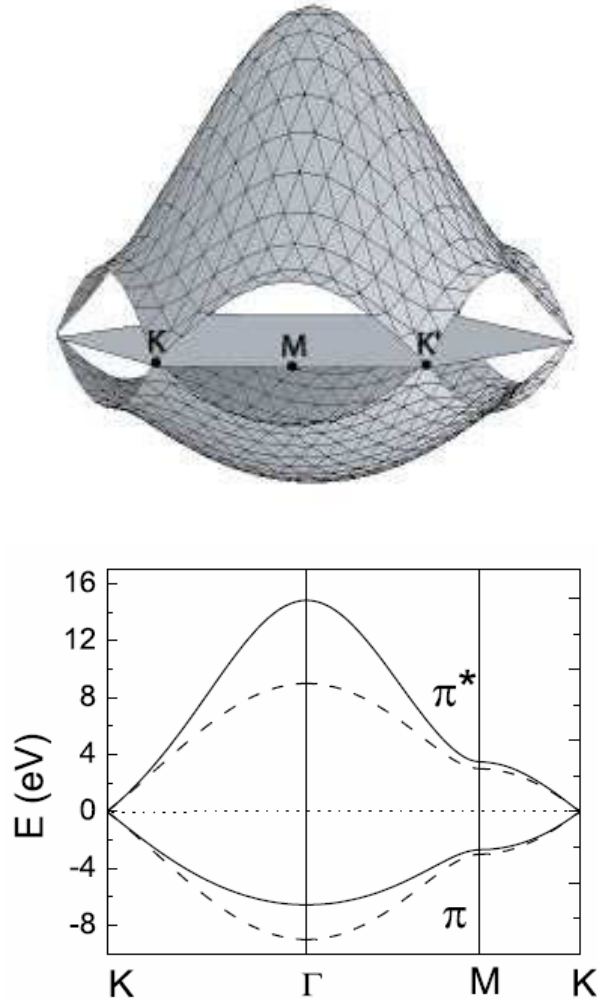


Figura 2.5: Painel superior: Relação de dispersão de energia do grafeno 2D através de toda a zona de Brillouin; Painel inferior: dispersão de energia ao longo das direções de alta simetria do triângulo M Γ K, linha contínua $s = 0.129$ (dispersão assimétrica); linha pontilhada $s = 0$ (dispersão simétrica).

Nela constatamos que o grafeno é um semicondutor de *gap zero* (ou um semimetal). A existência do cruzamento de bandas no ponto **K** é devida aos 2 átomos de base **A** e **B** serem equivalentes. Se os sítios **A** e **B** possuísem átomos diferentes (como boro ou nitrogênio), haveria um *gap* entre as bandas π e π^* .

Usando os conceitos básicos discutidos para o grafite bidimensional (grafeno) nessa seção, discutiremos a seguir o modelo proposto por M. S. Dresselhaus e colaboradores [9] para a estrutura e propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono de uma camada.

2.3 Nanotubos de Carbono

Um nanotubo de carbono é uma molécula cilíndrica e oca feita de uma ou mais camadas de carbono ligadas entre si em configuração sp^2 e que podem formar estruturas variadas. O seu diâmetro é da ordem de poucos nanômetros e o seu comprimento pode chegar a vários micrômetros. Podemos ter nanotubos formados por apenas uma folha de grafite (*single-wall carbon nanotubes* - SWNT) e várias folhas de grafite enroladas formando uma estrutura tipo cabo coaxial (*multiwall carbon nanotubes* - MWNT). Nosso interesse, nessa dissertação, é o estudo das propriedades dos nanotubos de uma camada. Esses nanotubos podem ser simétricos (ou nanotubos aquirais) e os nanotubos assimétricos (ou nanotubos quirais). Entre os nanotubos aquirais temos os nanotubos *zig-zag* e *armchair* (figura 2.6). Os nanotubos quirais exibem uma simetria espiral ao longo do eixo de simetria, como mostra a figura 2.6 (c).

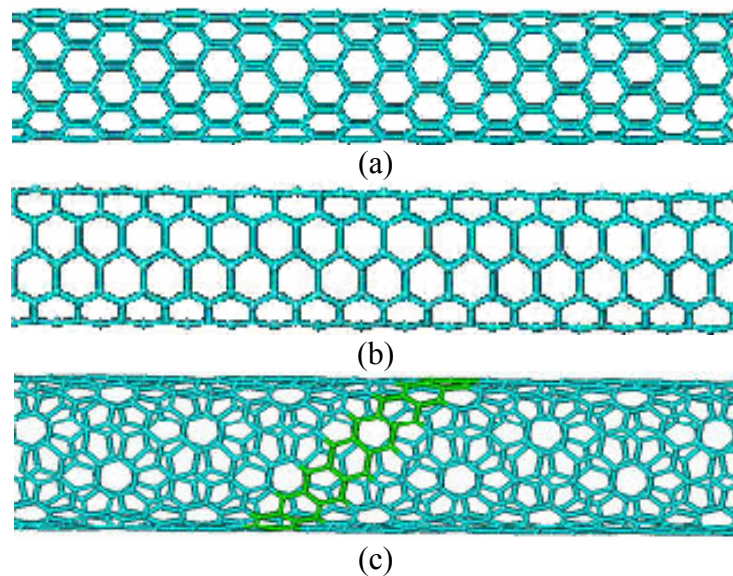


Figura 2.6: exemplos de nanotubos de carbono: (a) zig-zag, (b) armchair e (c) quiral.

Portanto, a geometria e nomenclatura dos nanotubos de carbono dependem de como eles são enrolados. Segundo o modelo desenvolvido por M.S. Dresselhaus e colaboradores [9], o qual se baseia no modelo para o grafite 2D, as propriedades eletrônicas dos nanotubos também variam com a geometria.

Na figura 2.7 temos o plano de grafite em duas dimensões onde estão indicados os vetores de base \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . A partir desses dois vetores, podemos definir um terceiro vetor \vec{C}_h , o

qual indica a direção de enrolamento do nanotubo. Este é denominado **vetor quiral** e pode ser expresso em termos dos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 como:

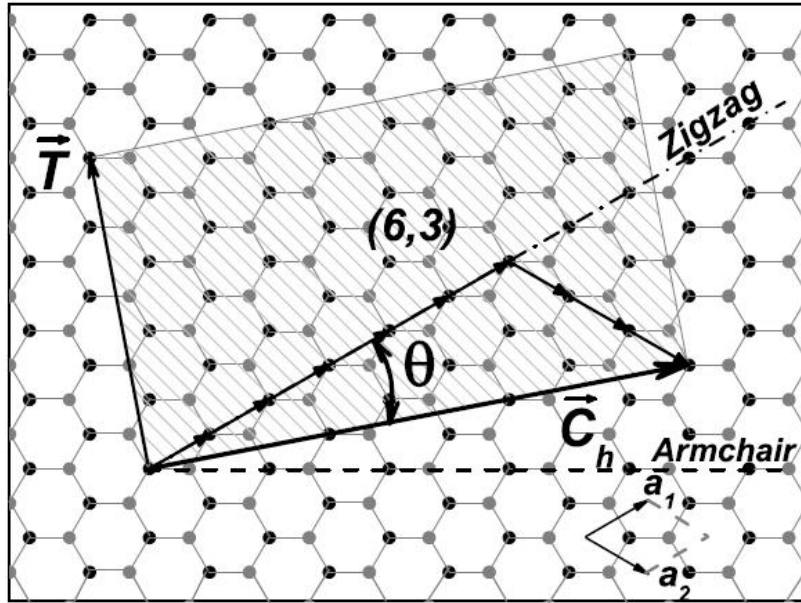


Figura 2.7: Determinação do vetor quiral \vec{C}_h .

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (2.5)$$

n e m são inteiros.

O ângulo entre o vetor \vec{C}_h e o vetor \vec{a}_1 é denominado ângulo quiral θ . O valor desse ângulo pode variar entre 0° e 30° .

Quando o ângulo θ é igual a zero, $m = 0$, temos o nanotubo $(n, 0)$. Esses nanotubos são chamados de *zig-zag*. Quando $\theta = 30^\circ$ temos $m = n$, gerando os nanotubos (n, n) que são os nanotubos *armchair*. Para valores de θ intermediários temos os nanotubos (n, m) que são classificados como nanotubos *quirais*. Logo podemos definir:

$$\vec{C}_h \equiv (n, m) \quad (0 \leq |m| \leq n) \quad (2.6)$$

Para o modelo definido para os nanotubos [9], os índices n e m definem não só a geometria como várias propriedades dos nanotubos. Podemos definir o diâmetro de um nanotu-

bo a partir do vetor quiral \vec{C}_h e, por consequência, a partir dos índices n e m . o comprimento do vetor quiral é o perímetro da base do cilindro, portanto:

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} \quad (2.7)$$

ou

$$d_t = \frac{r_0 \sqrt{3} \sqrt{n^2 + n.m + m^2}}{\pi} \quad (2.8)$$

O ângulo quiral θ a partir dos índices n e m pode ser escrito como:

$$\theta = \cos^{-1} \frac{n + m/2}{\sqrt{n^2 + n.m + m^2}} \quad (2.9)$$

Além do vetor quiral que define a direção em torno da qual o tubo será enrolado, precisamos do vetor de translação \vec{T} - cuja direção é paralela ao eixo do tubo e normal ao vetor \vec{C}_h - para definirmos a célula unitária de um nanotubo, que é o menor agrupamento de átomos representativos desta estrutura cristalina.

Seja o vetor de translação definido em termos dos vetores unitários do plano do grafite:

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \quad (2.10)$$

Como os vetores \vec{C}_h e \vec{T} são perpendiculares, realizando as operações vetoriais necessárias, determinam – se os valores de t_1 e t_2 em termos dos índices n e m :

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R} \quad (2.11)$$

$$t_2 = -\frac{2n + m}{d_R}$$

onde d_R é o máximo divisor comum (**MDC**) entre $2m + n$ e $2n + m$.

Seja d o **MDC** entre os índices n e m . podemos determinar d_R a partir de d pela seguinte relação:

$$d_R = \begin{cases} d & \text{se } n-m \text{ não for múltiplo de } 3d \\ 3d & \text{se } n-m \text{ for múltiplo de } 3d \end{cases} \quad (2.12)$$

Por exemplo, para o nanotubo quiral (4, 2), $d = d_R = 2$. O vetor de translação será:

$$\vec{T} = (4, -5) \quad (2.13)$$

Com os vetores \vec{C}_h (ao longo da direção circunferencial) e \vec{T} (ao longo do eixo), define-se a célula unitária no espaço real de um nanotubo.

Dividindo o valor da área da célula unitária definida por $|\vec{C}_h \times \vec{T}|$, pela área de um hexágono ($|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$) podemos determinar o número de hexágonos por célula unitária para cada nanotubo.

$$\frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2}{d_R} (n^2 + n.m + m^2) = N \quad (2.14)$$

De posse dos valores dos vetores unitários no espaço real, obtêm-se os valores dos vetores no espaço recíproco e as relações de dispersão para os nanotubos de carbono.

A célula unitária no espaço real de um nanotubo é um retângulo gerado pelos vetores quiral \vec{C}_h e de translação \vec{T} (figura 2.8). Desde que há $2N$ átomos de carbono nesta célula unitária, teremos N pares de bandas π divididas em ligantes e anti-ligantes.

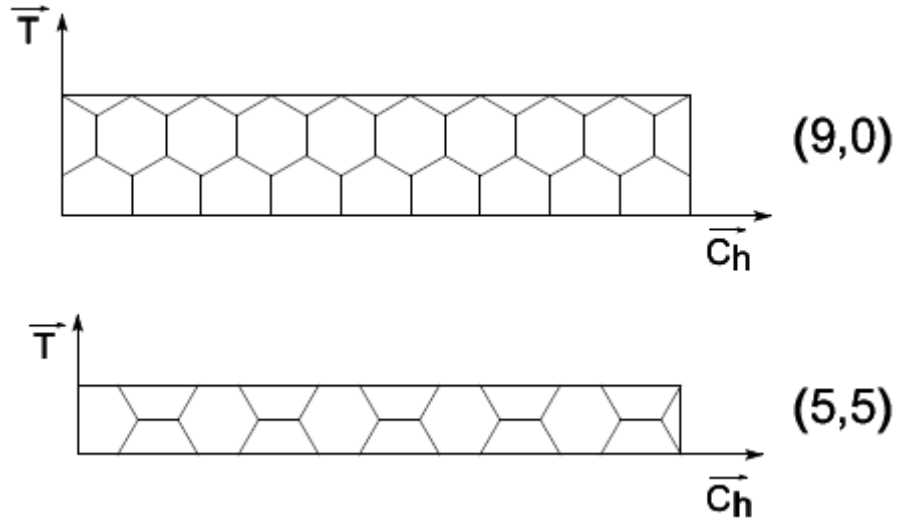


Figura 2.8: Células unitárias dos nanotubos (9,0) e (5,5) determinadas pelos vetores \vec{T} e \vec{C}_h .

As expressões para os vetores da rede recíproca ao longo do eixo do tubo (\vec{k}_2) e ao longo da direção circunferencial (\vec{k}_1), são obtidos pela relação:

$$R_i \cdot k_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.15)$$

Usando a expressão (2.11) e as relações:

$$\begin{aligned} \vec{C}_h \cdot \vec{k}_1 &= 2\pi \\ \vec{C}_h \cdot \vec{k}_2 &= 0 \end{aligned} \quad (2.16)$$

$$\begin{aligned} \vec{T} \cdot \vec{k}_1 &= 0 \\ \vec{T} \cdot \vec{k}_2 &= 2\pi \end{aligned} \quad (2.17)$$

chegamos às expressões para os valores da rede recíproca dos nanotubos:

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{1}{N}(t_1 b_2 - t_2 b_1) \\ k_2 &= \frac{1}{N}(m b_1 - n b_2) \end{aligned} \quad (1.18)$$

onde \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores da rede recíproca do grafite **2D** cujos valores em coordenadas (x,y) são dadas pela equação:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_n b_n \varphi_n(\vec{r} - \vec{K}). \quad (2.19)$$

A primeira zona de *Brillouin* de um grafite **2D** é um hexágono girado de 90° em relação à rede do espaço real. A primeira zona de *Brillouin* (**ZB**) de um nanotubo é bem diferente. Como o nanotubo é uma estrutura unidimensional, sua primeira zona de *Brillouin* também deve ser unidimensional e estender – se ao longo do comprimento do tubo. A 1ª **ZB** (paralela ao eixo do tubo) é um segmento de reta que se repete N vezes devido à periodicidade ao longo da direção circunferencial. Se projetarmos a 1ª **ZB** de um nanotubo (5,5) na 1ª **ZB** do grafite veremos que a mesma será cortada por 10 segmentos de reta (fig. 2.8). Isso é o mesmo que dobrar 10 vezes a 1ª **ZB** do grafite.

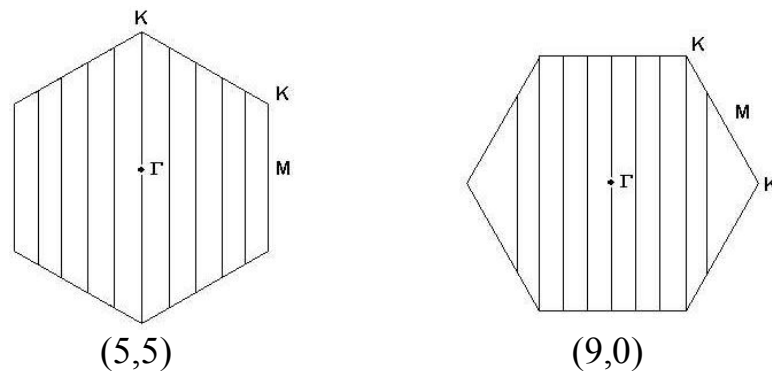


Figura 2.9: Valores permitidos dos vetores \vec{k} projetados na primeira Zona de Brillouin do Grafite para os nanotubos (5,5) e (9,0).

Assim temos que a estrutura de bandas do nanotubo é a estrutura de bandas do grafite dobrada N vezes em que, N corresponde ao número de hexágonos na direção circunferencial. Isso ocorre devido às condições cíclicas de contorno impostas ao longo do diâmetro do tubo. Por essa razão que o método de obtenção da estrutura eletrônica de nanotubos é chamado *zone folding* (**ZF**).

Um modo simples de obter as relações de dispersão dos nanotubos de carbono de alta simetria, seria encontrar as condições de contorno – que ocorrem em direções diferentes para os nanotubos *armchair* e *zig-zag* – e substituí-las na relação de dispersão do grafite 2D.

Para os nanotubos *armchair*, a condição cíclica de contorno ocorre na direção \vec{k}_x . Como $n = m$ para todos os nanotubos *armchair*, então:

$$\vec{k}_x \cdot \vec{C}_h = |\vec{k}_x| |\vec{C}_h| \cos \theta \quad (2.20)$$

Pelo Teorema de Bloch:

$$\vec{k} \cdot \vec{C}_h = 2\pi q \quad (2.21)$$

Assim, para os nanotubos *armchair* \vec{k}_x vale:

$$\begin{aligned} \vec{k}_x \cdot \vec{C}_h &= |\vec{k}_x| n\sqrt{3}a \\ 2\pi q &= |\vec{k}_x| n\sqrt{3}a \\ |\vec{k}_x| &= \frac{2\pi q}{n\sqrt{3}a} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Para o nanotubo *zig-zag* ($m = 0$), as condições cíclicas de contorno ocorrem na direção de \vec{k}_y , portanto:

$$|\vec{k}_y| = \frac{2\pi q}{na} \quad (2.23)$$

Substituindo os valores de \vec{k}_i dados pelas equações 2.22 e 2.23 na relação de dispersão para o grafite **2D**, podemos derivar as relações de dispersão para os nanotubos de alta simetria (*armchair* e *zig-zag*):

1) *armchair*

$$E_{2D} \rightarrow E_{1D}(n, n) = \pm \gamma_0 \left[1 \pm 4 \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right) \right]^{1/2} \quad (2.24)$$

com $-\pi < ka < \pi$ e $q = 1, \dots, 2n$.

2) zig-zag

$$E_{2D} \rightarrow E_{1D}(n,0) = \pm \gamma_0 \left[1 \pm 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right) \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{q\pi}{n}\right) \right]^{1/2} \quad (2.25)$$

com $\frac{-\pi}{\sqrt{3}} < ka < \frac{\pi}{\sqrt{3}}$ e $q = 1, \dots, 2n$.

Nas equações 2.24 e 2.25 consideramos a energia dos orbitais atômicos 2p igual a zero $E_0 = 0$. Da mesma forma que para o grafite **2D**, o termo de *hopping* (γ_0) é o mesmo para todos os átomos de carbono.

As relações de dispersão para os nanotubos (5,5), (9,0) e (10,0) são mostradas na Figura 2.10.

Para o nanotubo (5,5) temos 2 bandas não degeneradas e 4 bandas duplamente degeneradas, totalizando 10 bandas π e 10 bandas π^* , consistente com os 20 átomos ao longo da direção circunferencial. Essa degenerescência ocorre devido à equivalência dos átomos de carbono ao longo da direção circunferencial.

No caso do nanotubo (9,0) temos 2 bandas não degeneradas e 8 bandas duplamente degeneradas, totalizando 18 bandas na região de condução e 18 na região de valência, correspondendo aos 36 átomos ao longo da circunferência.

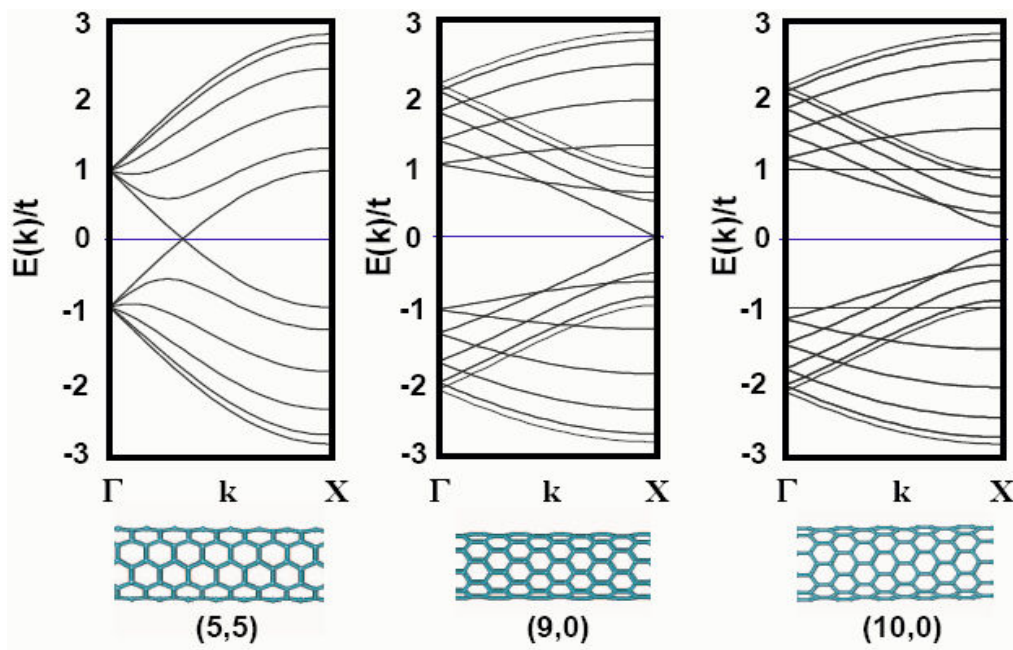


Figura 2.10: Relação de dispersão para alguns nanotubos de alta simetria. Da esquerda para a direita: nanotubos (5,5), (9,0) e (10,0).

O nanotubo (10,0) também apresenta 2 bandas não degeneradas e 9 bandas duplamente degeneradas, consistente com os 40 átomos da célula unitária.

Além disso, notamos que os nanotubos (5,5) e (9,0) são metálicos. Em ambos os casos as bandas se cruzam em $E_k = 0$ porque a 1ª **ZB** dos nanotubos *toca* o ponto **K** na 1ª **ZB** do grafite **2D**.

O nanotubo (10,0) por sua vez é semicondutor, sua 1ª **ZB** não corta a 1ª **ZB** do grafite **2D** no ponto **K** como ocorre com os nanotubos (5,5) e (9,0).

Com base nesses dados, deve haver uma regra geral que determine quando um nanotubo deve ser metálico ou semicondutor. O vetor \vec{k} no ponto de simetria **K** na rede recíproca vale:

$$|\vec{k}| = \frac{4\pi}{3a} \quad (2.26)$$

este ponto com relação aos vetores unitários **x** e **y** tem coordenadas (0,1):

$$\vec{C}_n \cdot \vec{k} = \left[na\hat{y} + \frac{ma}{2}(\sqrt{3}\hat{x} + \hat{y}) \right] \cdot \frac{4\pi}{3a} \hat{y}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{C}_h \cdot \mathcal{P} &= 4\pi \left[\frac{n}{3} + \frac{m}{6} \right] \\ \mathcal{C}_h \cdot \mathcal{P} &= 4\pi \left(\frac{2n+m}{6} \right) \end{aligned} \quad (2.27)$$

Pela relação 2.15, temos que $\mathcal{C}_h \cdot \mathcal{P} = 2\pi q$. Substituindo esse valor na equação 2.27, chegamos à relação que define se um nanotubo é metálico ou não:

$$2n + m = 3q \quad (2.28)$$

ou de maneira equivalente:

$$n - m = 3q \quad (2.29)$$

Em ambas q é um número inteiro para o caso de um nanotubo metálico.

Por essa relação verificamos que $1/3$ dos nanotubos são metálicos e $2/3$ são semicondutores (figura 2.11).

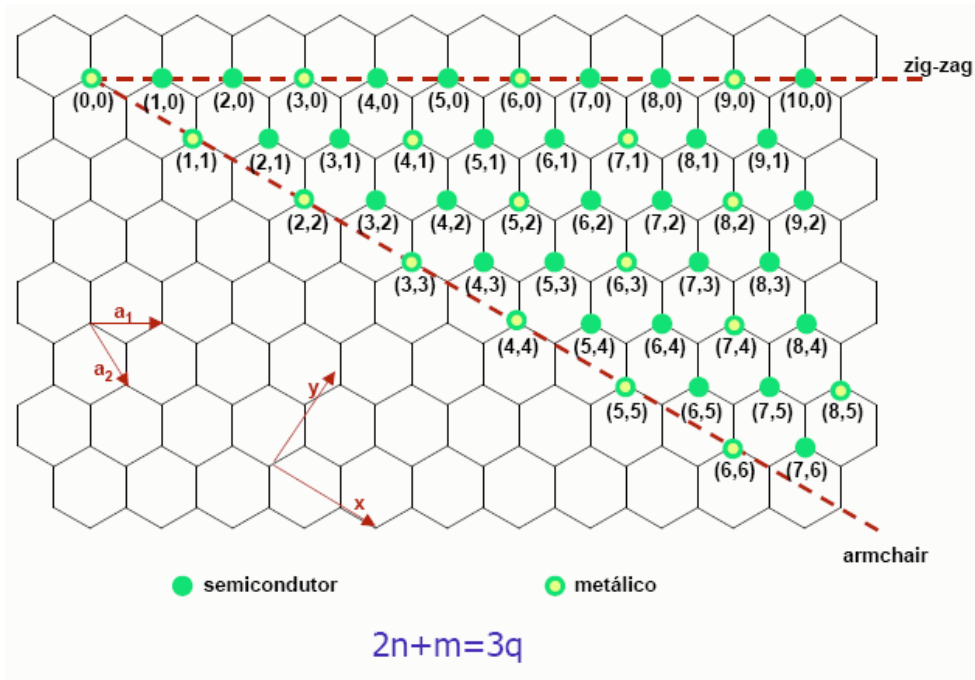


Figura 2.11: Resumo das propriedades condutoras para alguns tipos de nanotubos. Nesse caso vemos que a maioria dos nanotubos apresenta um comportamento semicondutor. Segundo o modelo descrito anteriormente, $1/3$ dos nanotubos serão metálicos enquanto que $2/3$ serão semicondutores.

2.4 Densidade de estados eletrônicos

Uma propriedade muito importante no estudo experimental e aplicações das propriedades eletrônicas dos nanotubos é a densidade de estados eletrônicos que corresponde ao número de estados eletrônicos em um dado intervalo de energia, por unidade de comprimento. Um nanotubo de carbono apresenta uma densidade de estados eletrônicos formada por singularidades, chamadas *singularidades de van Hove*, que, em sistemas unidimensionais, são picos de alta densidade de estados eletrônicos. [3,4]. A densidade de estados eletrônicos para um nanotubo é calculada pela expressão [5]

$$n(E) = \frac{T}{2\pi N} \sum_i \int dk \delta(k - k_i) \left| \frac{\partial E_{\pm}(k)}{\partial k} \right| \quad (2.30)$$

onde a somatória é tomada para as N bandas de valência (-) e de condução (+). Na figura 2.12 (a) e (b) são mostradas as densidades de estados eletrônicos para nanotubos semicondutores e metálicos, respectivamente, onde vemos a presença das singularidades de van Hove [5].

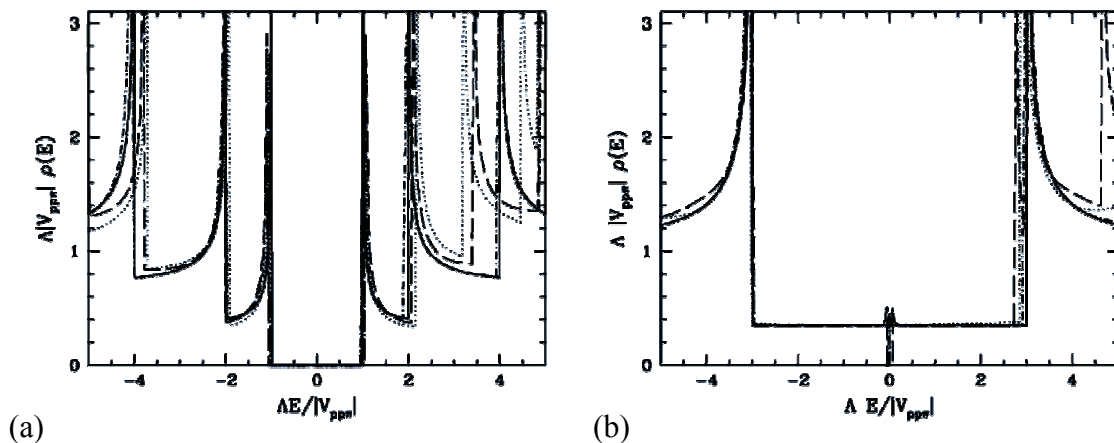


Figura 2.12: densidade de estados eletrônicos unidimensional por célula unitária para nanotubos semicondutores (a) e metálicos (b) [5].

As curvas de densidade de estados eletrônicos mostram que os nanotubos metálicos têm uma densidade de estados constante não nula no nível de Fermi, uma vez que a dispersão de energia próxima ao nível de Fermi é linear. Para nanotubos semicondutores, a densidade de estados é zero no nível de Fermi, e existe um *gap* de energia entre as bandas de valência e de

condução, que corresponde à energia de transição E_1^S entre as primeiras singularidades de van Hove. Como vimos, a separação entre os vetores de onda na 1ª **ZB** do nanotubo diminui com o aumento do diâmetro do nanotubo e, conseqüentemente, a separação entre as singularidades também diminui.

Uma evidência direta da existência de singularidades de van Hove na densidade de estados eletrônicos dos nanotubos é obtida através de experimentos de espectroscopia de varredura de tunelamento (STS), que consiste em medir a corrente de tunelamento entre a ponta do microscópio de varredura e a amostra em função da diferença de potencial entre a ponta e a amostra. Quando a densidade de estados eletrônicos no material é constante, a corrente de tunelamento apresenta uma dependência linear com a diferença de potencial entre a sonda e a amostra. Por outro lado, quando uma energia com alta densidade de estados é atingida, observa-se um salto na corrente de tunelamento para um valor mais alto. Assim, a densidade de estados eletrônicos deve ser proporcional à derivada da corrente de tunelamento em relação à diferença de potencial (dI/dV) medida no experimento de STS [6,7].

Na aproximação *tight-binding* de primeiros vizinhos, as energias de transição óptica (E_i) entre as singularidades de van Hove nas bandas de valência e de condução de ordem i podem ser calculadas, desprezando a dependência com o ângulo quiral, pela expressão:

$$E_i(d_t) = 2Na_{c-c}\gamma_0/d_t \quad (2.31)$$

onde $N = 1, 2, 3, 4 \dots$ para as energias de transição mais baixas que são, respectivamente, E_1^S e E_2^S para semicondutores, E_1^M para metálicos, E_3^S para semicondutores e assim por diante.

Na aproximação proposta na equação 2.31, os contornos de equi-energia em torno do ponto **K** da zona de Brillouin do grafite **2D** são circulares. Essa aproximação é boa para pequenos valores de k (próximos ao ponto **K**), o que corresponde a nanotubos com diâmetros grandes. Entretanto, à medida que nos afastamos do ponto **K**, os contornos de equi-energia tendem a se transformar em um triângulo que conecta os três pontos **M** vizinhos do ponto **K**. Este efeito, conhecido como efeito de distorção trigonal, pode ser visto claramente na figura 2.13 (a) que mostra as curvas de equi-energia na 1ª **ZB** do grafite [8]. O efeito de distorção trigonal faz com que E_i dependa de θ , e assim os seus valores sofrem desvios em relação às curvas $E_i \propto 1/d_t$ obtidas pela equação 3.31. Nos nanotubos semicondutores, este desvio acontece em sentidos opostos para nanotubos Semicondutor 1 – (S1) e Semicondutor 2 – (S2) e

são maiores quanto menor for o ângulo quiral. As curvas de equi-energia em torno do ponto K e as linhas de corte são mostradas na figura 2.13 (b) para um nanotubo S1 e um S2. Para os nanotubos S1, E_1^S desloca – se para energia mais alta e E_2^S desloca – se para energia mais baixa. No caso dos nanotubos S2 acontece o contrário, ou seja, E_1^S desloca - se para energia mais baixa e E_2^S para energia mais alta. O mesmo tipo de comportamento ocorre para transições E_3^S e E_4^S embora alternado.

Em nanotubos metálicos, o efeito de distorção trigonal causa um deslocamento das singularidades de van Hove, originado pelas duas linhas de corte vizinhas, à direita e à esquerda do ponto K , como mostra a figura 2.13 (c). Esse desdobramento é dependente da quiralidade, sendo maior quanto menor for o ângulo quiral. Assim, este efeito pode ser visto na figura 2.13 (d), que mostra a densidade de estados eletrônicos para diferentes nanotubos metálicos com aproximadamente o mesmo diâmetro e ângulos quirais diferentes, variando de 0° a 30° .

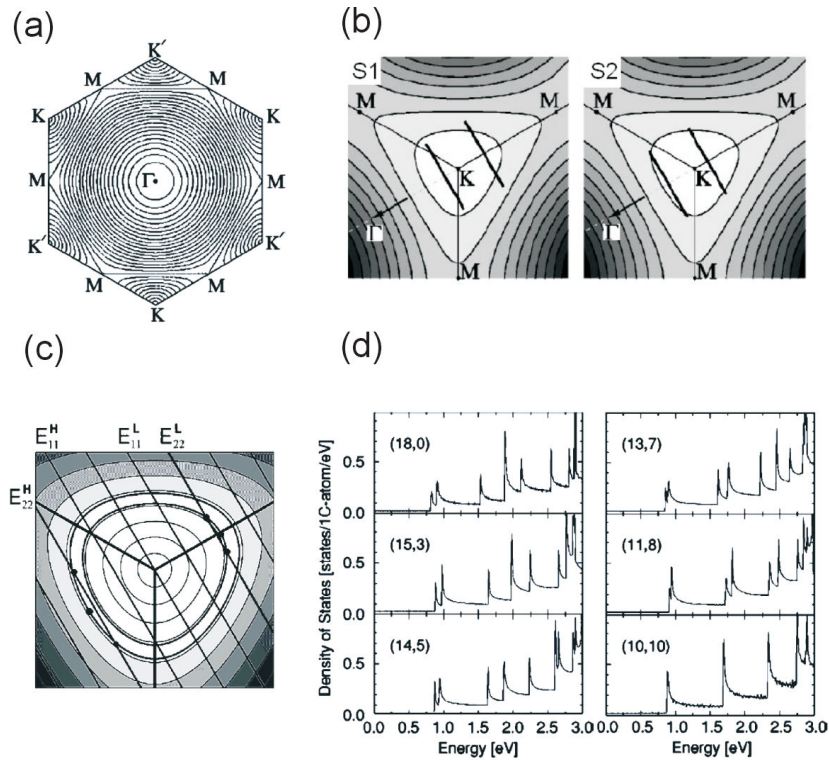


Figura 2.13: (a) Contornos de equi – energia para o grafite 2D. Os contornos são circulares próximos do ponto K , tendem aos triângulos conectando os pontos M . (b) Contornos de equi – energia em torno do ponto K mostrando o efeito de distorção trigonal para os nanotubos semicondutores S1 e S2. (c) Contornos de equi – energia para um nanotubo metálico e as linhas de corte para um nanotubo metálico. (d) Densidade de estados eletrônicos para 6 nanotubos metálicos diferentes, com aproximadamente o mesmo diâmetro e diferentes ângulos quirais variando de 0° a 30° [8].

2.5 Referências

- [1] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus e P. C. Eklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes.
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl e R. E. Smalley, Nature 318, 162 (1985).
- [3] R. Saito, M. S. Dresselhaus e G. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, Londres (1998).
- [4] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, J. Appl. Phys. 73, 494 (1993).
- [5] J. W. Mintmire e C. T. White, Physical Review Letters, 81, 2506 (1998).
- [6] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim e C. M. Lieber, Nature 391, 62 (1998).
- [7] P. Kim, T. W. Odom, J. L. Huang e C. M. Lieber, Physical Review Letters 82, 1225 (1999).
- [8] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, Physical Review B 61, 2981 (2000).
- [9] Saito, S., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: ICP, 1999.

Estudo da geometria e propriedades eletrônicas

3.1 Nanotubos de carbono quirais

Nanotubos de carbono são nanoestruturas únicas, identificadas pela primeira vez por Iijima em 1991, com propriedades mecânicas e eletrônicas notáveis [1]. Essas estruturas unidimensionais podem ser descritas como folhas de grafite enroladas na forma de cilindros, com diâmetros da ordem de um nanômetro. Podemos ter nanotubos formados apenas por uma folha de grafite (*single-wall carbon nanotubes*) ou por várias folhas de grafite enroladas, constituindo uma estrutura do tipo cabo coaxial (*multi-wall carbon nanotubes*). Os nanotubos a serem estudados nesse trabalho são os de uma camada.

Geometricamente, os nanotubos monocamada, podem ser simétricos (aquirais) ou assimétricos (quirais). Entre os nanotubos aquirais, temos os nanotubos *zig-zag* e *armchair*. Os nanotubos quirais exibem uma simetria espiral ao longo do eixo de simetria (veja Figura 3.1).

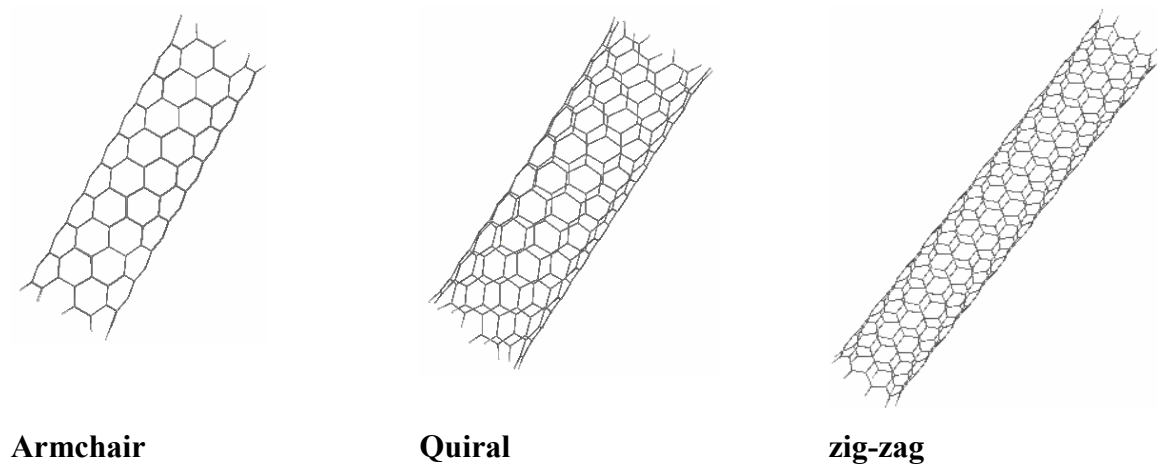


Figura 3.1. Geometrias dos nanotubos de carbonos.

Estudos teóricos anteriores desenvolvidos por A.C.M. Carvalho e M.C. dos Santos [2-5] calcularam as propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos simétricos. Cálculos teóricos baseados nas teorias Hartree-Fock mostraram que esses sistemas unidimensionais diferem em sua geometria dependendo de sua quiralidade e diâmetro. Nanotubos zig-zag apresentam ligações uniformes, ao longo de suas direções axial e circunferencial. Nanotubos armchair apresentam diferenças ao longo de seu eixo o que poderia resultar numa célula unitária maior que a prevista pelo modelo *Tight Binding*. Efeitos de curvatura, os quais poderiam resultar em variações nos comprimentos de ligação, mostraram-se irrelevantes para nanotubos com diâmetros superiores a 6 Å.

Complementando o estudo anterior realizado por A.C.M. Carvalho e colaboradores, realizamos cálculos estruturais em nanotubos quirais: (4,3), (5,3), (6,3), (6,4), (7,4), (8,4), (8,5), (9,3) e (9,6). Esses pertencem a um conjunto de tubos cujos diâmetros variam entre 5 e 10 Å, não diferindo muito daqueles estudados anteriormente. Durante a escolha da quiralidade dos nanotubos estudados, também tomou-se o cuidado para que suas células unitárias não fossem muito grandes. Limitamos as estruturas calculadas ao número máximo de 500 átomos o que possibilitou, para o caso das maiores estruturas, a inclusão de duas células unitárias. Nas Figuras 3.2 e 3.3 apresentamos os nanotubos estudados nessa dissertação.

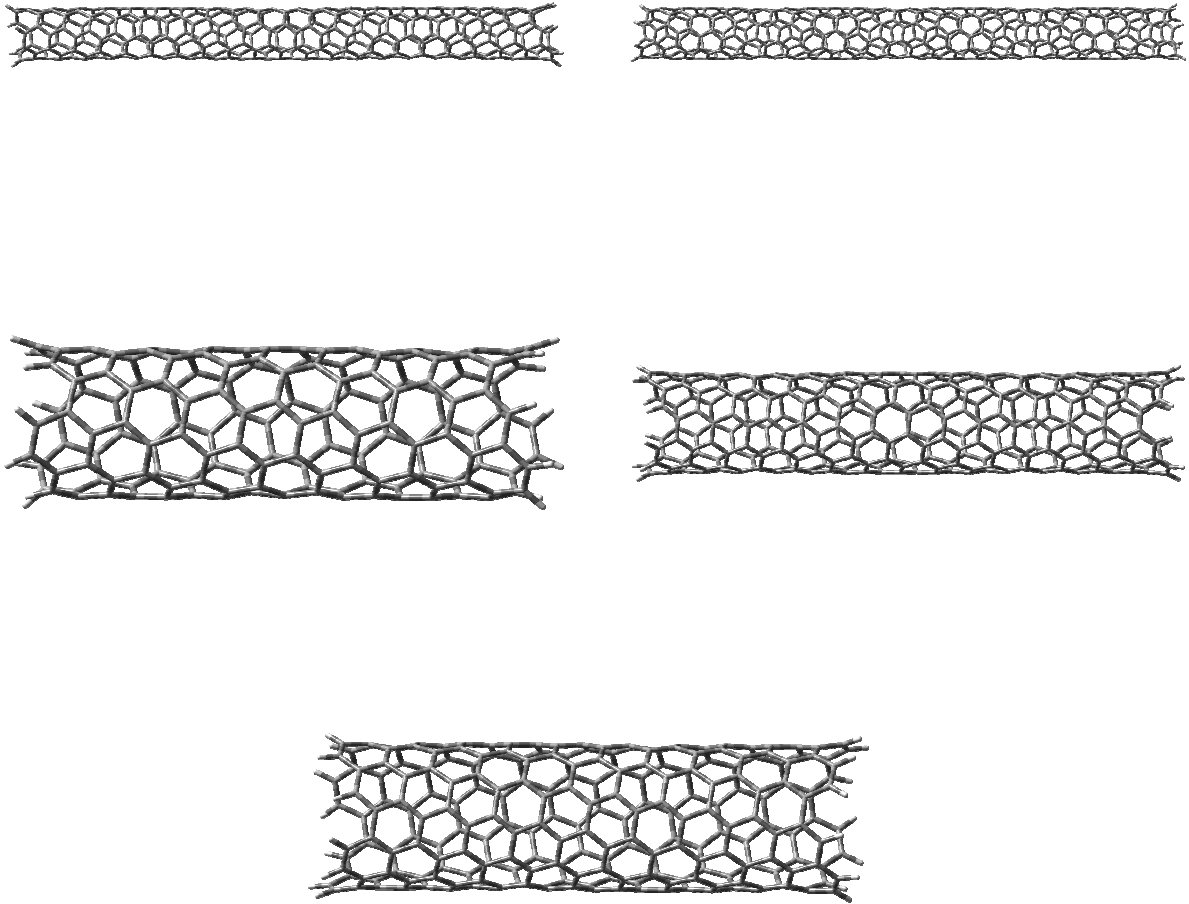


Figura 3.2: Geometria dos nanotubos estudados. Da esquerda para a direita temos os nanotubos (4,3), (5,3), (6,3), (6,4) e (7,4), respectivamente. As pontas dos tubos foram saturadas com hidrogênio (átomos em branco).

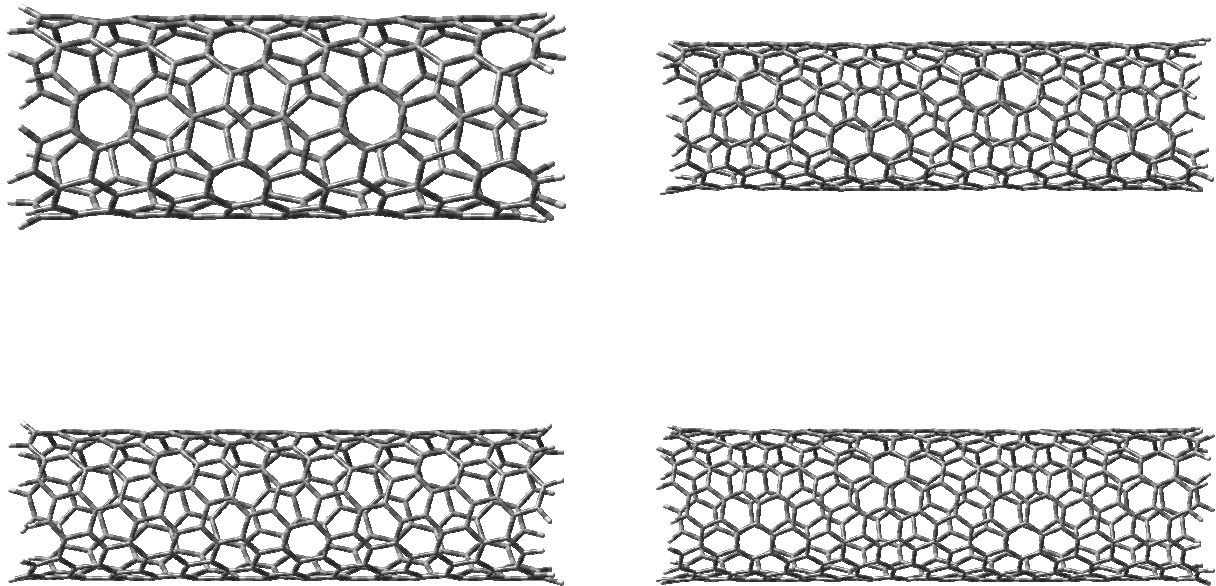


Figura 3.3: Geometria dos nanotubos estudados. Da esquerda para a direita temos os nanotubos (8,4), (8,5), (9,3) e (9,6), respectivamente. As pontas dos tubos também foram saturadas com hidrogênio.

As geometrias de equilíbrio dos nanotubos foram calculadas através de uma otimização de geometria utilizando o método semi-empírico baseado na teoria Hartree-Fock: o Parametric Method 3 (PM3) [6].

Devido à simetria helicoidal, os resultados de nossos cálculos não mostraram graus de alternância significativos, como os encontrados nos nanotubos *armchair* [2]. Verificou-se que os comprimentos de ligação encontram-se uniformemente distribuídos tanto na direção do eixo do tubo como ao longo da direção circunferencial. Comprimentos de ligação inferiores e superiores a 1,43 Å encontram-se nas regiões das pontas e limitam-se à primeira fileira de hexágonos. Como no caso dos nanotubos aquirais estudados por A.C.M. Carvalho e colaboradores [2], os comprimentos da ordem de 1,42 Å, demonstram o caráter aromático das ligações C-C nos anéis hexagonais mesmo para o nanotubo (4,3) que apresenta o menor diâmetro.

De posse das geometrias de equilíbrio, avaliamos a relação entre o calor de formação por átomo de carbono e o diâmetro dos nanotubos. Na Figura 4 mostramos os resultados para os nanotubos quirais – objeto de estudo dessa dissertação – e aquirais calculados anteriormente [2]. Como pode ser observado na Fig. 4, os nanotubos *armchair* são mais estáveis que os nanotubos *zig-zag* de aproximadamente mesmo diâmetro. Verificamos também que os nanotubos de simetria helicoidal apresentam a energia de formação por átomo de carbono seme-

lhante aos nanotubos armchair de mesmo diâmetro. A classe de nanotubos *zig-zag* apresenta características que a separam dos demais tubos. Isso será evidenciado com os resultados referentes à inclusão do nitrogênio substitucional mostrados a seguir. Essa diferenciação também é citada em trabalhos recentes. Segundo resultados de Akai e colaboradores [7], a energia total dos nanotubos quirais é ligeiramente menor que os nanotubos *zig-zag*. Segundo esses autores, essa dependência da quiralidade evidencia o dado experimental de que a maior parte dos nanotubos formados serem quirais.

A estabilidade dos nanotubos de maior diâmetro é uma consequência de suas características estruturais. À medida que seu diâmetro aumenta, os tubos de diferentes quiralidades apresentam características cada vez mais próximas do grafite – a forma alotrópica mais estável do carbono. Essa é a razão porque o nanotubo (10,0), de maior diâmetro, é energeticamente mais estável que o nanotubo (6,0)

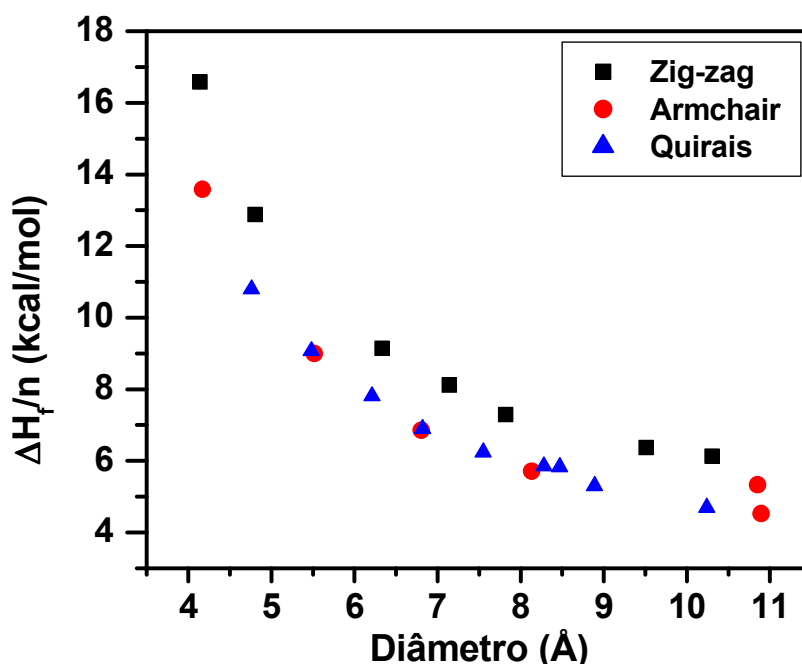


Figura 3.4: Calor de Formação (ΔH_f) calculado via método semi-empírico PM3 dividido pelo número total de átomos como função do diâmetro, para nanotubos de carbono puro de diversas quiralidades. Quando comparamos os resultados para nanotubos de aproximadamente mesmo diâmetro, verificamos que os nanotubos *armchair* e quirais são energeticamente mais estáveis que os nanotubos *zig-zag*.

Recentemente, alguns trabalhos [7-11] têm discutido sobre a real estrutura eletrônica de nanotubos quirais e de pequeno diâmetro. Segundo esses estudos, o diâmetro reduzido dessas estruturas levaria a uma re-hibridização dos orbitais p_z o que geraria um pseudo-orbital h_z .

Essa re-hibridização explicaria porque cálculos *ab initio* [12] mostraram que o nanotubo (5,0) seria um semicondutor em vez de um isolante – como é estabelecido pela teoria desenvolvida por Dresselhaus e colaboradores baseada no modelo Tight Binding para o grafeno [13].

Sendo assim, uma estratégia para se obter nanotubos com propriedades eletrônicas definidas seria sua dopagem com heteroátomos que atuariam na estrutura como doadores ou receptores de elétrons. Assim, surgem os hetero-nanotubos - WS₂ [14-21], MoS₂ [14-19], TiO₂ [22-24] – cujas propriedades mecânicas e elétricas são quimicamente dependentes das espécies das quais os nanotubos são formados. O obstáculo tecnológico que inviabiliza a aplicação de nanotubos em escala industrial relaciona-se a impossibilidade de se produzir, através de um processo de crescimento controlado, nanotubos com quiralidade e propriedades eletrônicas específicas.

No caso de nanotubos gerados a partir da substituição de átomos de carbono por boro ou nitrogênio, é prevista uma mudança no comportamento metálico ou semicondutor. Nitrogênio e boro podem ser considerados candidatos naturais para o processo de dopagem em nanotubos. Átomos de nitrogênio atuariam na rede gráfica como doadores de elétrons. Já o boro atuaria como um “doador” de cargas positivas (buracos). A dopagem com um desses elementos criaria estados, devido aos elétrons/buracos inseridos, próximos ao nível de Fermi, o que modificaria de maneira simples as propriedades eletrônicas dos nanotubos. Assim, podemos ter nanotubos CN_x, CB_y ou C_xN_yB_z [25-34], além de estruturas formadas apenas por átomos de boro e nitrogênio (BN).

As diferenças entre nanotubos C, CB_y e CN_x são evidentes desde a observação de sua morfologia (Figuras 3.5 e 3.6). Nanotubos de carbono apresentam paredes tubulares perfeitas e podem constituir estruturas de monocamadas e multi-camadas. Nanotubos com boro e nitrogênio são estruturas de multi-camadas. Nanotubos de nitreto de carbono (CN_x) apresentam paredes irregulares além de vários compartimentos ao longo de seu comprimento. Essa estrutura tipo bambu depende principalmente da concentração de nitrogênio nos tubos. O nitrogênio também modifica as propriedades mecânicas tanto de filmes de carbono amorfo (a-C) [35] como de nanotubos [36], tornando-os mais duros. Protótipos de FEDs construídos com nanotubos CN_x mostraram que suas propriedades emissoras podem ser ativadas utilizando-se campos menores que os utilizados para o caso de nanotubos de carbono puro [37-39]. Além disso, observou-se uma grande estabilidade das correntes produzidas por nanotubos CN_x se comparadas às produzidas por nanotubos CN_xB_y durante o mesmo experimento [37].

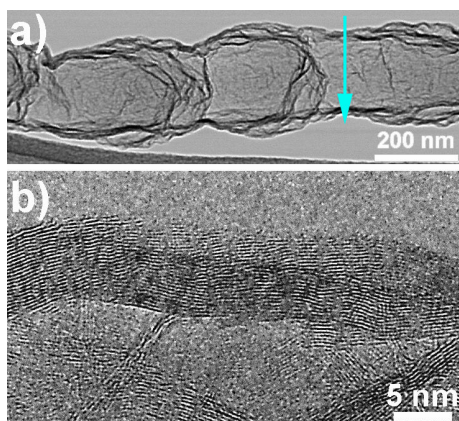
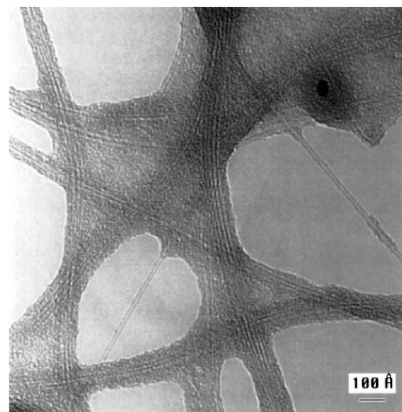


Figura 3.5. Micrografia TEM e HRTEM de um nanotubo de nitreto de carbono (CNX). Nessa observamos a estrutura de bambu característica para os nanotubos CNX - M. Terrones, et al, *Nature* 388, 52-55 (1997)

Figura 3.6: Micrografia de um nanotubo de carbono puro via técnica TEM. D. S. Bethune, *Physica B* 323 90 (2002)



Nesse trabalho, para a simulação do processo de dopagem substituímos de maneira aleatória átomos de carbono por átomos de nitrogênio. A única restrição nesse processo é que dois átomos de nitrogênio não poderiam ser ligados.

Como nosso interesse é a análise da geometria e a propriedade eletrônica com relação à concentração de dopantes, as concentrações de nitrogênio ($[N/C]$) escolhidas foram: 5%, 10%, 15% e 20%.

Foram empregadas técnicas de química quântica diversas. Após a otimização das geometrias através do método semi-empírico Parametric Method 3 (PM3) [6], obtivemos dados referentes não só à geometria como também e às energias envolvidas no processo de substituição dos átomos de carbono por nitrogênio. A estrutura eletrônica dessas supermoléculas foi obtida via Density Functional Theory (DFT) através do funcional BLYP/6-31G [40] para moléculas com até 100 carbonos. Para as estruturas com maior número de átomos de carbono, utilizamos o Hamiltoniano Hartree-Fock, implementando o pseudopotencial CEP-4G [42,43], ou analisamos as densidades de estado ocupadas obtidas pelo próprio método semi-empírico PM3. O grande número de átomos e a falta de simetria das estruturas com mais de 100 átomos de carbono impossibilitou cálculos com nível maior de precisão. Todos os cálculos das propriedades eletrônicas foram realizados utilizando-se o pacote computacional de química quântica Gaussian03 [44].

3.2 Morfologia e estabilização das estruturas moleculares devido à inclusão do nitrogênio substitucional

Na Figura 3.7, podemos observar que a incorporação do nitrogênio gera modificações estruturais significativas nas paredes tubulares. Com base nos resultados obtidos podemos observar que a inclusão de átomos de nitrogênio na estrutura dos nanotubos causa distorções nas paredes dos mesmos. Com o aumento da substituição de átomos de carbono por átomos de nitrogênio, as paredes tornam-se cada vez mais corrugadas independentemente do diâmetro do nanotubo. Esse resultado mostra que nanotubos com maiores concentrações ($[N]/[C]$) apresentam um maior caráter sp^3 nas ligações C-N.

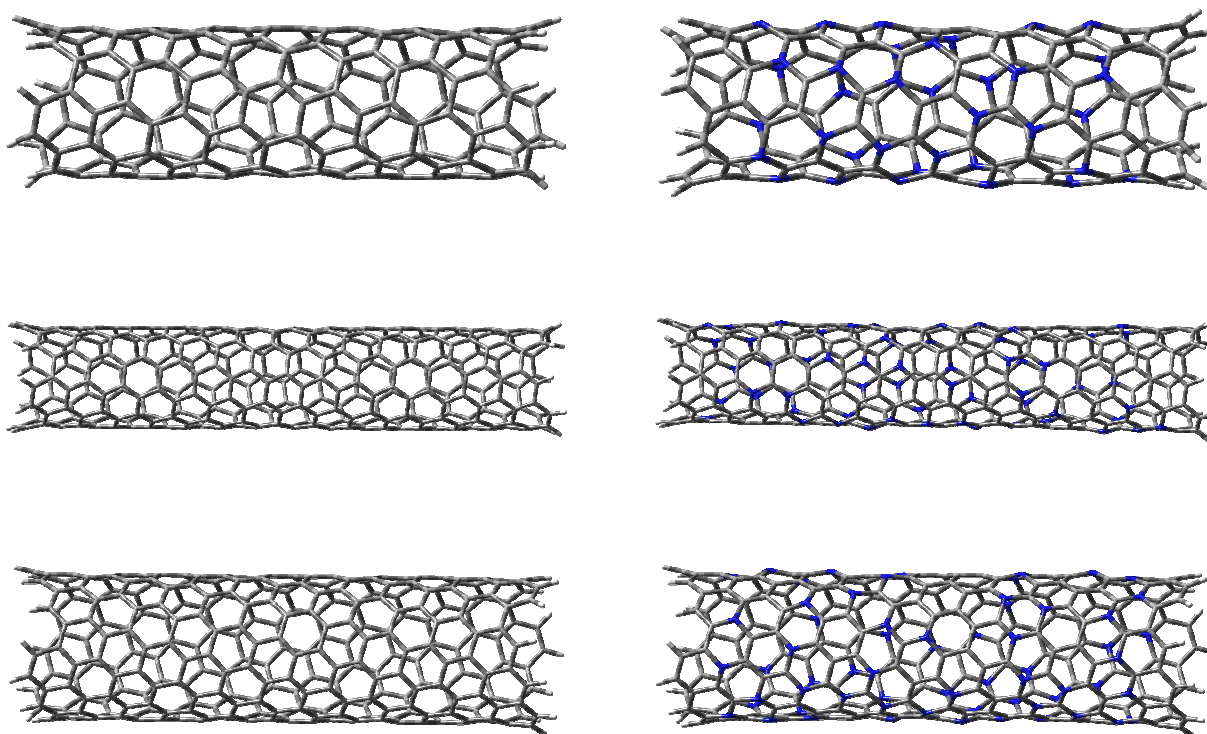


Figura 3.7: Resultados obtidos para o cálculo de otimização de geometria via método PM3. Pela Figura podemos observar as modificações geradas pelo nitrogênio substitucional (tubos à direita) em nanotubos de carbono puros (tubos à esquerda): (a) tubo (6,3); (b) tubo (6,3) com $[N]/[C] = 5\%$; (c) tubo (6,4); (d) tubo (6,4) com $[N]/[C] = 5\%$; (e) tubo (9,3); (f) tubo (9,3) com $[N]/[C] = 5\%$

Na Figura 3.8 mostramos os resultados para os Calores de Formação (ΔH_f) após a incorporação do nitrogênio. Subtraindo-se os valores das energias de formação de nanotubos de uma determinada quiralidade - onde foram introduzidos átomos de nitrogênio - do valor da energia de formação de um mesmo nanotubo constituído apenas por átomos de carbono ($\Delta H_f C_{n-x}N_x - \Delta H_f C$) e dividindo esse valor pelo número de nitrogênios incorporados (x), podemos avaliar a energia de substituição dos átomos de carbono por átomos de nitrogênio na estrutura do nanotubo.

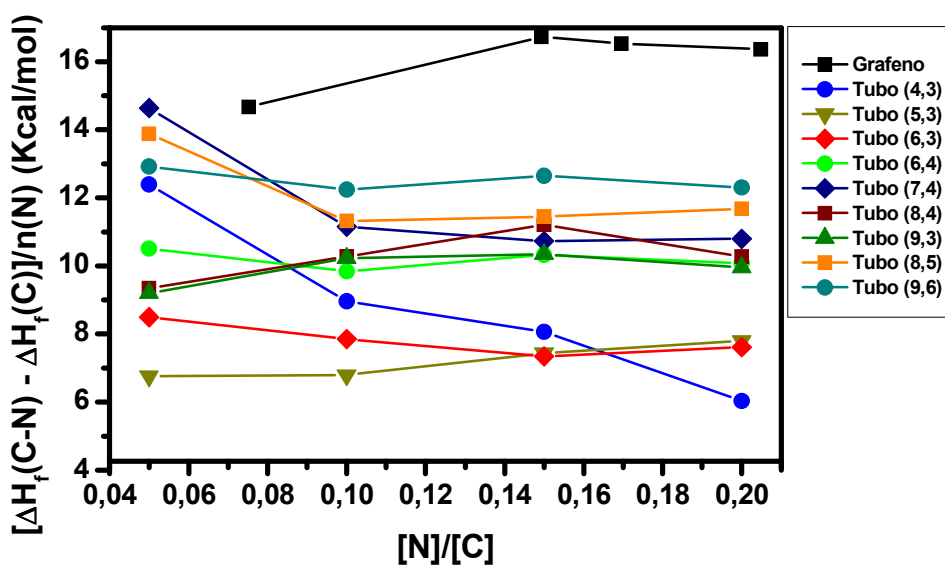


Figura 3.8: Resultados do Calor de Formação (ΔH_f) via cálculo PM3 como função da concentração de nitrogênio ($[N]/[C]$), para uma folha de grafite 2D dopada com nitrogênio e vários nanotubos de nitreto de carbono considerados nesse trabalho. A análise desses resultados mostrou que a energia de incorporação de átomos de nitrogênio depende da helicidade dos nanotubos. Nanotubos zig-zag são mais susceptíveis à essa incorporação. A incorporação de nitrogênio em estruturas de pequeno diâmetro diminui o estresse estrutural, o que resulta em sua estabilização energética.

Pela análise desses resultados, verificamos que nanotubos de menor diâmetro possuem menor resistência na aceitação de átomos de nitrogênio que aqueles de maior diâmetro. Podemos explicar isso considerando que nanotubos de maior diâmetro assemelham-se estruturalmente ao grafeno (que é plano). No gráfico da Figura 3.8 verificamos que a substituição do nitrogênio na estrutura 2D do grafite gerou os maiores resultados para o Calor de Formação se comparados com as estruturas tubulares.

Além disso, quando comparamos os resultados para nanotubos de aproximadamente mesmo diâmetro, verifica-se que a energia de incorporação do nitrogênio para nanotubos

armchair e *quirais* são superiores às encontradas para nanotubos *zig-zag*. Segundo A.C.M. Carvalho e colaboradores [2] esses resultados mostram que os nanotubos *zig-zag* são mais susceptíveis à incorporação do nitrogênio. A estrutura aromática dos anéis hexagonais dos nanotubos *zig-zag* indica que esses nanotubos são mais flexíveis do ponto de vista estrutural, oferecendo uma menor resistência à incorporação do nitrogênio à sua estrutura.

Diferentemente do resultado anterior [2], onde se acreditava que a energia de incorporação do nitrogênio dependia do diâmetro e da quiralidade, com o atual estudo, podemos concluir que essa dependência está muito mais relacionada à quiralidade das estruturas tubulares que ao diâmetro (veja Fig. 3.8).

3.3 Modificações nas propriedades eletrônicas

Na seção anterior estudamos a morfologia dos nanotubos de carbono dopados com nitrogênio (NTCNx). Concluímos que a presença desse heteroátomo altera de maneira importante a estrutura desses tubos. Experimentalmente sabe-se que os NTCNx apresentam irregularidades em suas paredes; formam estruturas com muitas ligações incompletas e estruturas tipo bambu, dependendo da concentração de dopantes. A partir de cálculos de química quântica verificamos que o nitrogênio corruga as paredes dos nanotubos. No entanto, estruturas com grandes curvaturas não são formadas somente pela introdução de nitrogênios substitucionais como já havia sido argumentado em trabalhos anteriores [2,4].

Nessa seção analisaremos como a presença do nitrogênio modifica as propriedades eletrônicas dos nanotubos. Procuramos verificar se realmente a dopagem de tubos para diferentes concentrações de nitrogênio, modifica as propriedades eletrônicas dos nanotubos *quirais* de maneira semelhante à verificada para os nanotubos *armchair* e *zig-zag*. Para tanto, assumimos as moléculas cujas geometrias foram calculadas via hamiltoniano PM3. A partir dessas geometrias, calculamos as estruturas eletrônicas com e sem nitrogênio via teoria DFT utilizando-nos do funcional BLYP na base 6-31G para moléculas com até 100 carbonos. Para as estruturas com maior número de átomos de carbono, utilizamos o Hamiltoniano Hartree-Fock, implementando o pseudopotencial CEP-4G [42,43], ou analisamos as densidades de estado ocupadas obtidas pelo próprio método semi-empírico PM3. O grande número de átomos e a falta de simetria das estruturas com mais de 100 átomos de carbono impossibilitou cálculos em nível de precisão maior.

Na Figura 3.9 apresentamos as densidades de estado obtidas via teoria DFT para o nanotubo (6,3). As densidades de estado foram simuladas pela convolução de histogramas com gaussianas de largura 0,2 eV. Usualmente, através desse processo obtém-se no espectro simulado pequenas oscilações devido ao efeito de tamanho finito. Nesse espectro as linhas em azul correspondem à densidade associada com os estados vazios (banda de condução); as linhas vermelhas correspondem aos estados ocupados (banda de valência). A curva inferior corresponde ao nanotubo de carbono puro.

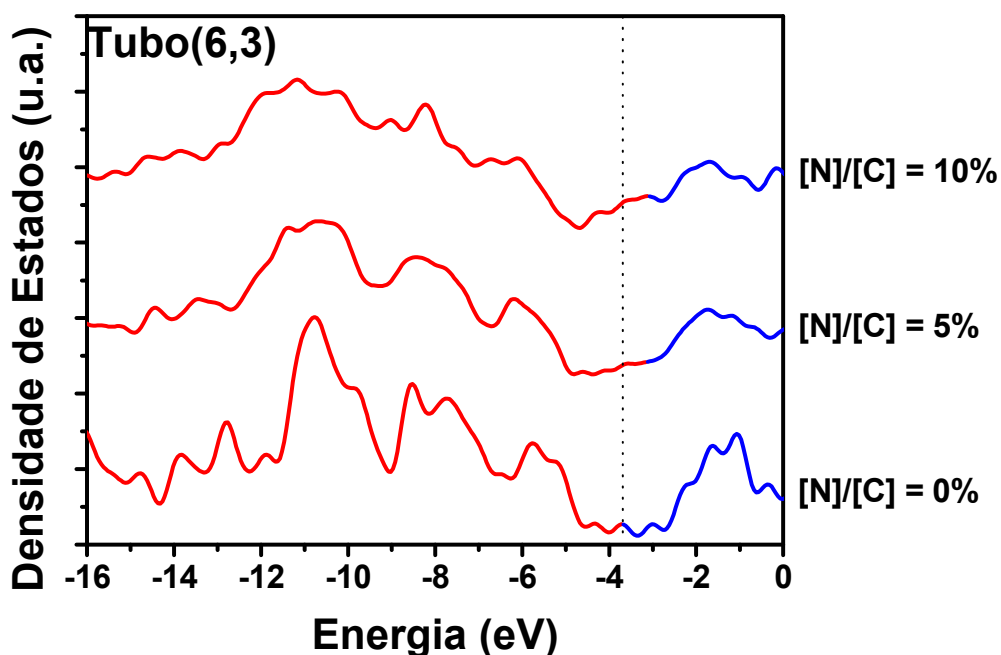


Figura 3.9: Densidades de Estado Eletrônicas DFT-BLYP para o nanotubo (6,3) puro e com concentração de nitrogênio de 5% e 10%. Nesta figura podemos observar que o pico predominante é deslocado para regiões de menor energia e que surgem novos estados que ocupam a banda de condução (observe a linha vermelha após o tracejado).

Com a substituição de átomos de carbono por átomos de nitrogênio as seguintes mudanças ocorrem na estrutura eletrônica dos NTCNx: (i) aparecimento de um pico no topo da banda de valência. Esse pico está relacionado com a incorporação do nitrogênio que contribui com dois elétrons extras para o sistema; (ii) um pico predominante que é deslocado para regiões de menor energia à medida que a concentração de nitrogênio ($[N]/[C]$) aumenta.

Na Figura 3.10 mostramos em detalhes os estados localizados entre as bandas de condução e valência para o nanotubo (6,3). As concentrações do nitrogênio mostrados nessas figuras variaram entre 5% e 15%. As propriedades eletrônicas desse nanotubo são modificadas pela introdução de novos níveis na região do *gap* de energia.

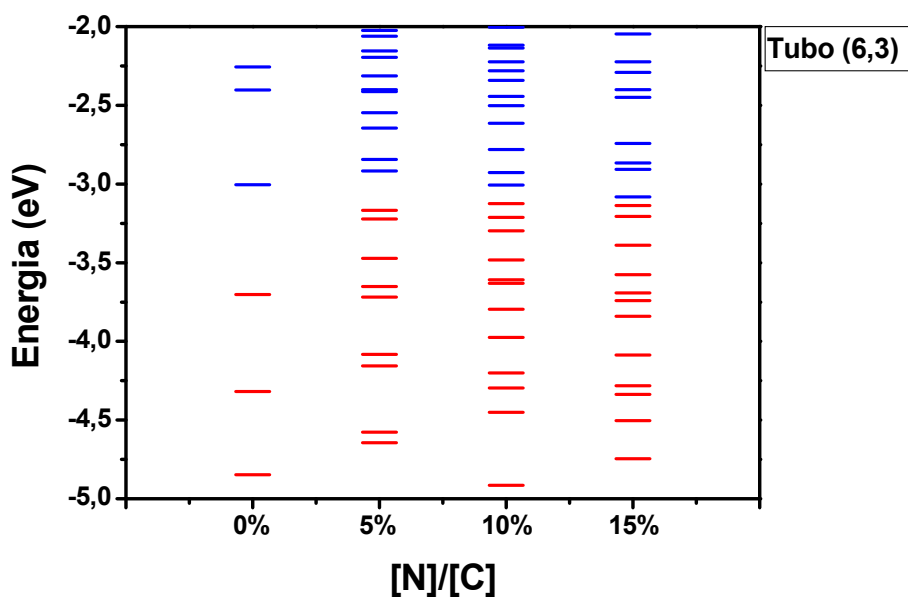


Figura 3.10: Visão detalhada dos últimos estados eletrônicos ocupados e os primeiros estados eletrônicos desocupados para o nanotubo quiral (6,3). Em vermelho temos os estados referentes aos níveis preenchidos e em azul aos níveis desocupados. À medida que nitrogênios são introduzidos, novos estados são criados na região dos *gaps*. Concluimos que o nanotubo torna-se metálico.

Na Figura 3.11, apresentamos os resultados para as Densidades de Estado Ocupadas (DOS) para alguns nanotubos quirais estudados. Essas densidades foram obtidas a partir dos resultados de cálculos utilizando o método semi – empírico PM3. Comparando os resultados para o nanotubo (6,3) via BLYP/6-31G e PM3, verificamos que os resultados são qualitativamente idênticos. Isso valida nossa análise das densidades eletrônicas utilizando um método menos preciso que os baseados na DFT.

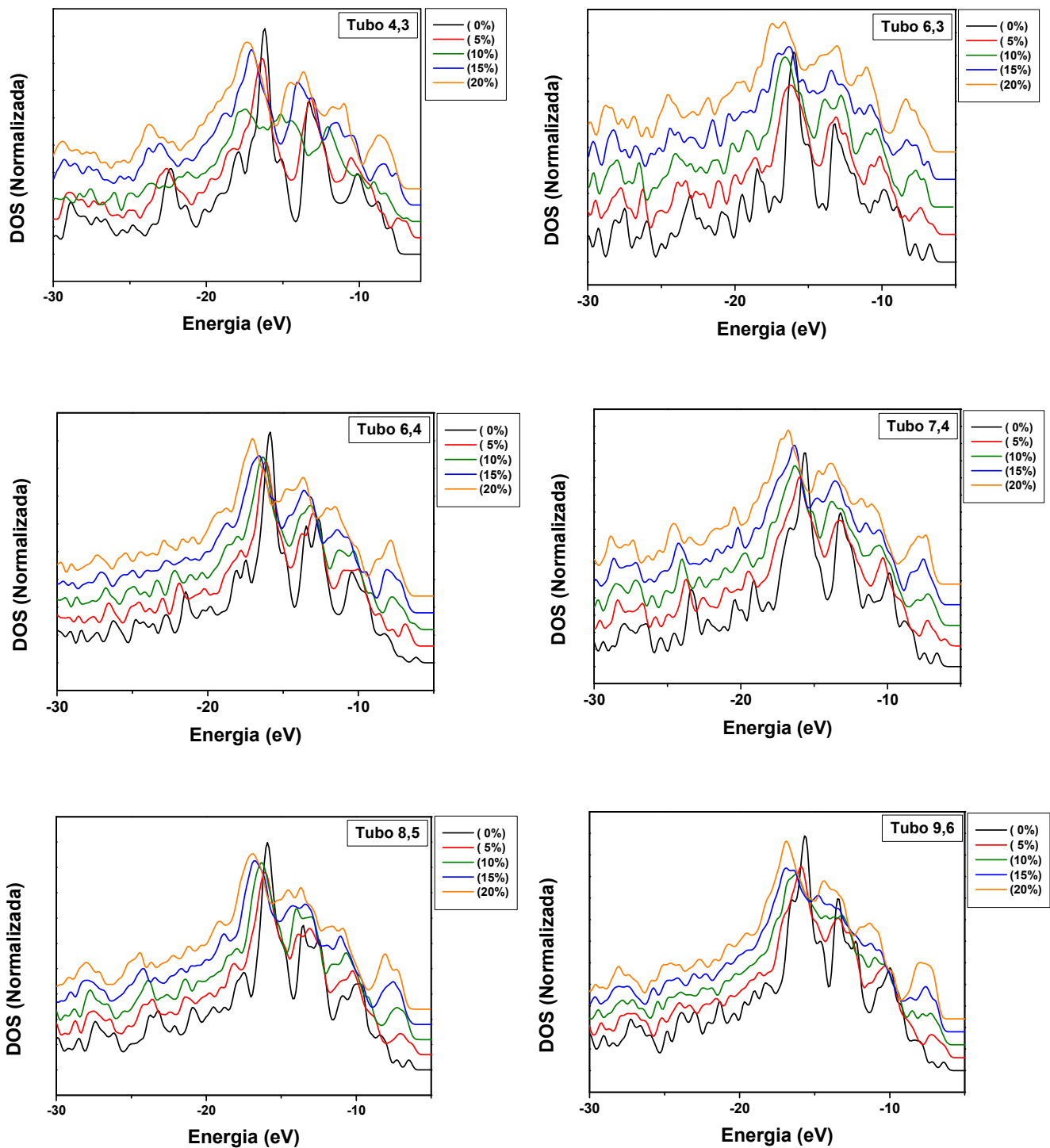


Figura 3.11: Densidades de Estado Ocupados – via Hamiltoniano PM3 – para os nanotubos quirais (4,3), (6,3), (6,4), (7,4), (8,5) e (9,3) puros e com concentração de nitrogênio de 5% a 20%. Nesta figura podemos observar que o pico predominante é deslocado para regiões de menor energia e que surgem novos estados que ocupam o topo da banda de valência.

Também para as densidades de estado via PM3, os resultados mostram o aparecimento de um pico no topo da banda de valência, o que evidencia a transição do comportamento semi-condutor para metálico no caso de todos os nanotubos estudados nessa dissertação. Há também um deslocamento do pico predominante para regiões de menor energia, como é de se esperar devido à presença do nitrogênio substitucional. Quanto mais nitrogênio é incorporado, maior o deslocamento desse pico.

No trabalho anterior desenvolvido por A.C.M. Carvalho e colaboradores [2], analisou-se o aspecto dos orbitais de fronteira antes e depois da inclusão do nitrogênio substitucional. Verificaram-se diferenças de comportamento mediante a inclusão dos heteroátomos para nanotubos *armchair* e *zig-zag*. Para nanotubos *zig-zag* com $[N]/[C]=0\%$ os cálculos DFT mostram que esses apresentam orbitais de fronteira localizados nas pontas. O mesmo não ocorreu no caso dos nanotubos *armchair*. Os orbitais de fronteira mostraram-se delocalizados ao longo da molécula. Após a inclusão dos heteroátomos, ocorreu uma delocalização dos orbitais no caso dos nanotubos *zig-zag* e a localização dos mesmos para os nanotubos *armchair*.

Nas Figuras 3.12, 3.13 e 3.14 apresentamos os orbitais de fronteira calculados via método semi-empírico PM3. Novamente, o tamanho da célula unitária e a simetria helicoidal impediram a obtenção de dados considerando cálculos mais sofisticados.

Todos os resultados mostrados até o presente momento para os nanotubos quirais indicam que o comportamento dessa classe de nanotubos assemelha-se ao comportamento dos nanotubos *armchair*. Com relação à distribuição dos orbitais de fronteira também. Nas Figura 3.12, podemos verificar que para os nanotubos (4,3), (6,3), (6,4) e (8,5) constituídos apenas por átomos de carbono, os orbitais de fronteira encontram-se delocalizados ao longo do eixo do tubo. Após a inclusão dos átomos de nitrogênio, ocorre uma localização dos orbitais de fronteira, da mesma forma que no caso dos nanotubos *armchair* (veja Figura 3.13).

Há duas exceções para o caso dos nanotubos quirais estudados nesse trabalho: os tubos (5,3) e (9,3) – veja Figura 3.14. Ao verificarmos os resultados para o último orbital ocupado (HOMO) e o primeiro orbital desocupado (LUMO), constatamos a localização nas pontas desses orbitais da mesma forma que aparece para os nanotubos *zig-zag*. Se voltarmos à Figura 3.8, podemos concluir que o nanotubo (5,3) apresenta também os resultados para a energia de incorporação do nitrogênio semelhante ao grupo de nanotubos *zig-zag*. Esse dado mostra novamente que as propriedades eletrônicas dos nanotubos devem depender muito mais de sua quiralidade do que de seu diâmetro. Isso é ainda mais evidente quando analisamos os dados para os orbitais de fronteira do tubo (9,3). Com relação à energia de incorporação, essa molécula encontra-se no mesmo grupo dos nanotubos *armchair*. Entretanto, a localização do

HOMO e do LUMO é a mesma que a encontrada nas estruturas *zig-zag*, ou seja, nas pontas. Após a inclusão do nitrogênio temos novamente uma delocalização dos orbitais moleculares. Para entendermos mais profundamente o porquê desses efeitos, seriam necessários estudos mais aprofundados que encontram-se em fase inicial de elaboração.

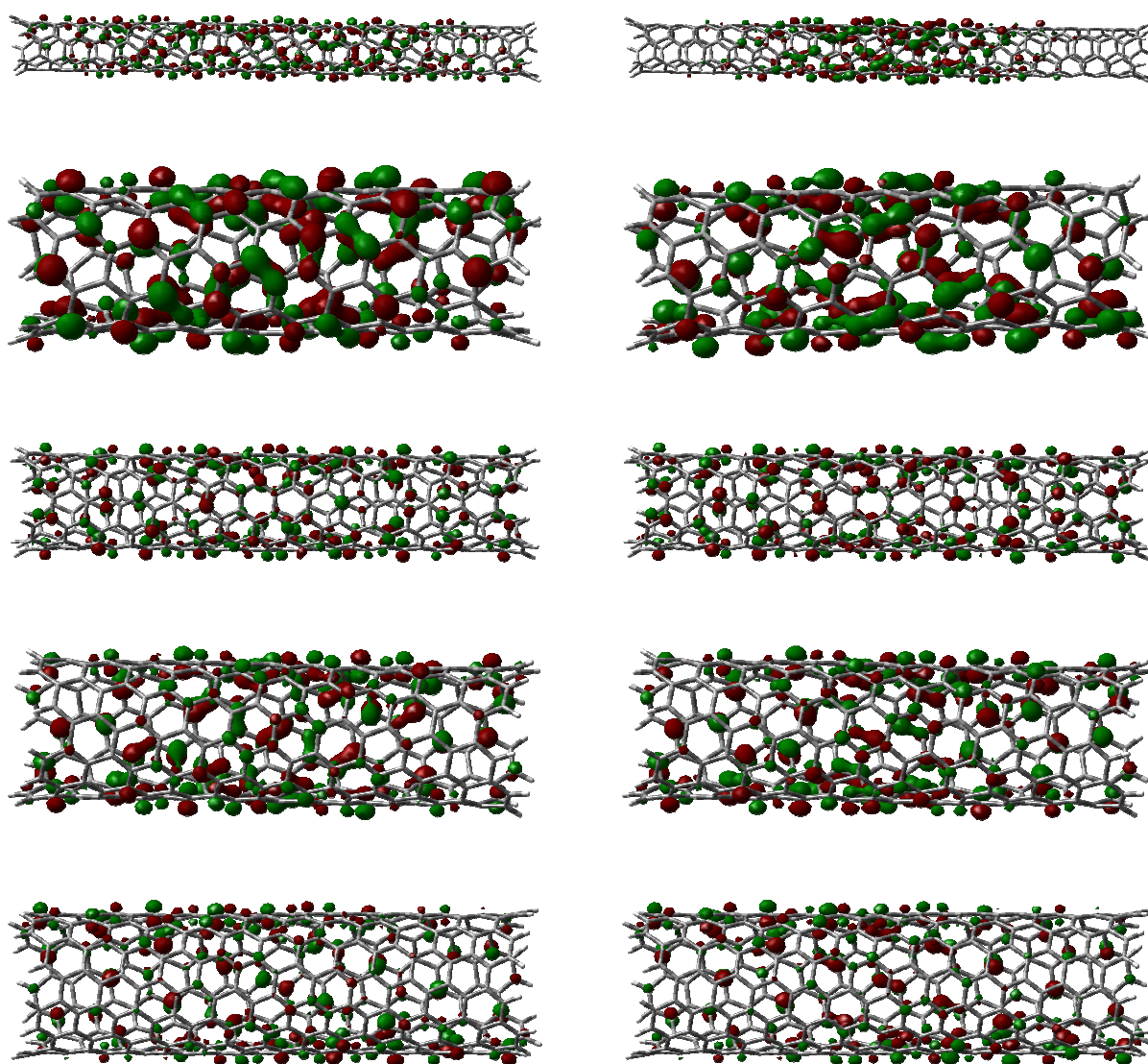


Figura 3.12: Aspecto dos orbitais HOMO (à esquerda) e LUMO (à direita) para os nanotubos quirais (4,3), (6,3), (6,4), (7,4) e (8,5) puros. Observe que os orbitais estão delocalizados ao longo de todo comprimento da molécula para as estruturas saturadas com hidrogênios.

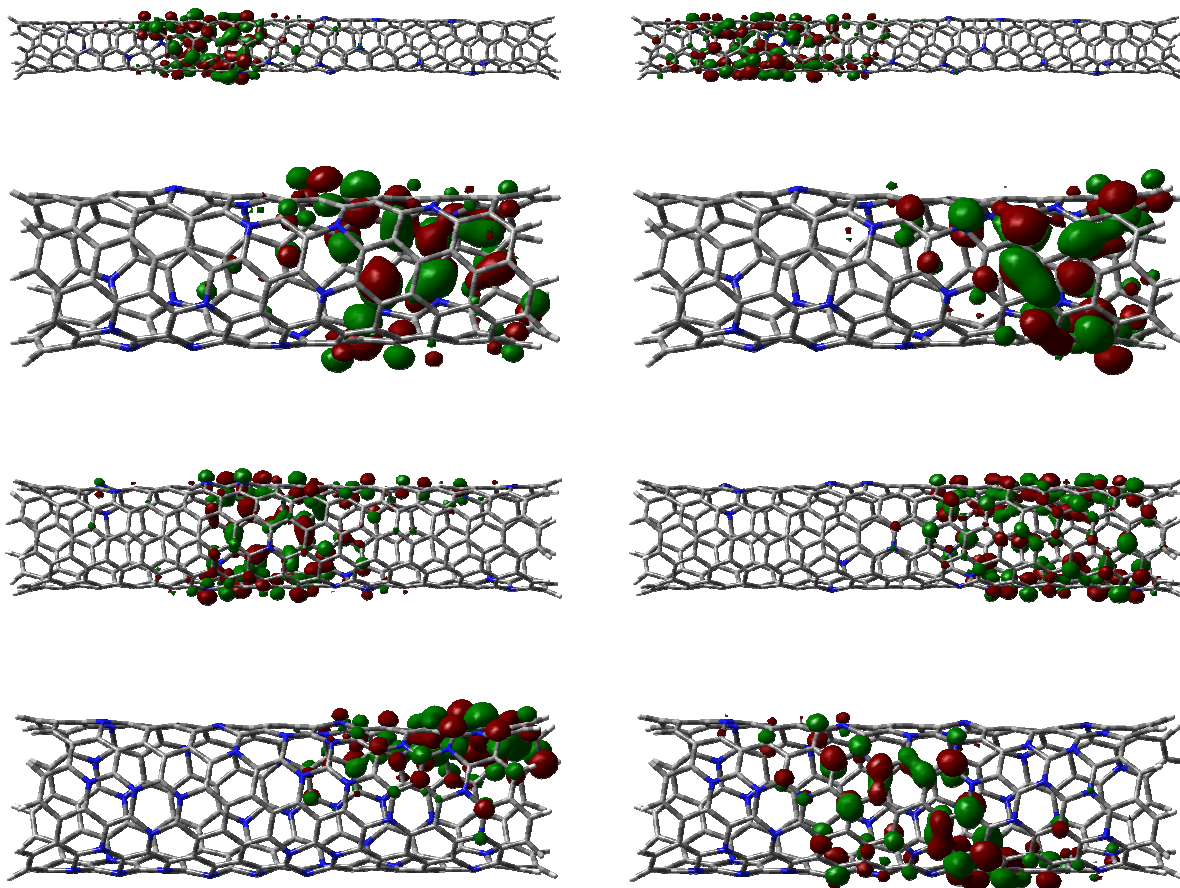


Figura 3.13: Aspecto dos orbitais HOMO e LUMO para os nanotubos quirais (4,3), (6,3), (6,4) e (7,4) dopados com diversas concentrações de nitrogênio. Observe que, diferentemente do caso de tubos constituídos apenas por carbonos, encontramos os orbitais moleculares localizados em diferentes regiões ao longo do comprimento da molécula.

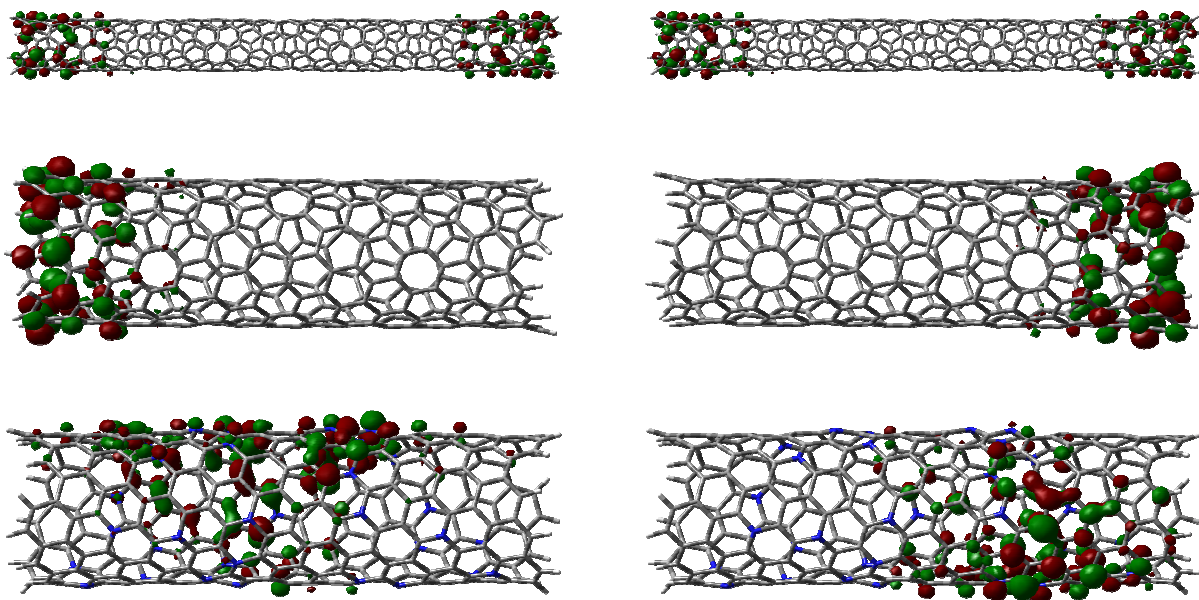


Figura 3.14: Aspecto dos orbitais HOMO e LUMO para os nanotubos quirais (5,3) e (9,3) puros e com algumas concentrações de nitrogênio substitucional. Observe que os orbitais de fronteira estão localizados no caso das moléculas constituídas apenas por átomos de carbono e delocalizados ao longo de todo comprimento da molécula para as estruturas dopadas com nitrogênio. Esses resultados evidenciam que as propriedades eletrônicas dos nanotubos devem depender muito mais de sua quiralidade do que de seu diâmetro.

3.4 Referências

- [1] S. Iijima, *Nature*, **318**, 56 (1991).
- [2] A.C.M. Carvalho, *Estrutura Eletrônica de Nanotubos de Nitreto de Carbono*. Tese de Doutorado. IFGW/UNICAMP (2004).
- [3] R. Droppa, et al, *J. of Non-Cryst. Sol.* **299**, 874 (2002).
- [4] A.C.M. Carvalho, M. C. dos Santos, *AIP Conf. Proceed.*, **723**, 347 (2004).
- [5] A.C.M. Carvalho, M.C. dos Santos, *J. Appl. Phys.*, **100**, 084305 (2006).
- [6] J.J.P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, **10**, 209 (1989).
- [7] Akai, Y. Saito, S., *Physica E* **29**, 555 (2005).
- [8] Bulusheva, L.G., et al, *Eur.Phys. J.* **34**, 271 (2005).
- [9] Bertoni, G , Calmels, L., *Micron* **37**, 486 (2006).
- [10] Dumitrica, T. et al, *Chem. Phys. Lett.* **360**, 182 (2002).
- [11] Reich, S., Thomsen, C, *Phys. Rev. B* **62**, 4273 (2000).
- [12] Machón, M., et al, *Phys. Rev. B* **66**, 155410 (2002).
- [13] S. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: ICP, 1999.
- [14] R. Tenne, et al, *Nature (London)*, **360**, 444 (1992).
- [15] R. Margulis, et al, *Nature (London)*, **365**, 113 (1993).
- [16] R. Tenne, et al, *Chem. Mat.*, **10**, 3225 (1998).
- [17] G. L. Frey, et al, *J. Mat. Res.*, **13**, 2412 (1998).
- [18] A. Rothschild, et al, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4025 (1999).
- [19] G. Seifert, et al, *Phys. Rev. B*, **85**, 146 (2000).
- [20] A. Rothschild, et al, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8976 (2000).
- [21] I. Kaplan-Ashiri, et al, *J. Mat. Res.*, **19**, 454 (2004).
- [22] T. Kasuga, et al, *Langmuir*, **14**, 3160 (1998).
- [23] G.H. Du, et al, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3702 (2001).
- [24] W. Wang, et al, *J. Mat. Res.*, **19**, 417 (2004).
- [25] D. Golberg, et al, *Chem. Phys. Lett.*, **308**, 337 (1999).
- [26] B. C. Satishkumar, et al, *Chem. Phys. Lett.*, **300**, 473 (1999).
- [27] D. Golberg, et al, *Sol. Stat. Comm.*, **116**, 1 (2000).
- [28] R. Ma, et al, *Chem. Mat.*, **13**, 2965 (2001).
- [29] P. Dorozhkin, et al, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1083 (2002).
- [30] S. Trasobares, et al, *J. Chem. Phys.*, **116**, 8966 (2002).
- [31] M. Terrones, et al, *Appl. Phys. A*, **74**, 355 (2002).
- [32] S.S. Yu, *IEEE Trans. & Technol.*, **5**, 595 (2006).
- [33] D. Golberg, et al, *Appl. Phys. A*, **76**, 499 (2003).
- [34] F. Piazza, et al, *Diam. Rel. Mat.*, **14**, 965 (2005).
- [35] J. E. Lowter, *Phys. Rev. B*, **57**, 5724 (1998).
- [36] N. Helgren, et al, *Phys. Rev. B*, **59**, 5162 (1999).
- [37] D. Golberg, et al, *Appl. Phys. A*, **76**, 499 (2003).
- [38] J-M Bonard, et al, *Chem. Phys. Lett.*, **343**, 21 (2001).
- [40] W.T. Zheng, et al, *J. Appl. Phys.*, **94**, 2741 (2003).
- [41] I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, New Jersey: Prentice Hall (1991).
- [42] Stevens, W.J., et al, *J. Chem. Phys.* **81**, 6025 (1984)
- [43] Cundari, T.R., Stevens, W.J., *J. Chem. Phys.* **98**, 5554 (1993).
- [44] Gaussian 03, Revision B.05, M. J. Frisch, et al, *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA, 2003.

Conclusões e Perspectivas

Nessa tese estudaram-se a morfologia e as propriedades eletrônicas de nanotubos de carbono e nitreto de carbono.

Como primeiro resultado, apresentamos um estudo da geometria dos nanotubos de carbono. Realizamos cálculos teóricos baseados em técnicas de química quântica semi-empíricas baseados na Teoria Hartree–Fock. Após a análise conformacional de nanotubos de carbono, verificamos que esses sistemas diferem em sua geometria dependendo de sua quiralidade e diâmetro. No que diz respeito à estabilidade energética os nanotubos *quirais* apresentaram um comportamento semelhante ao dos nanotubos *armchair* se comparados nanotubos de diâmetros próximos. Devido à simetria helicoidal, os resultados de nossos cálculos não apresentaram padrões de alternância significativos entre as ligações, como os encontrados nos nanotubos *armchair*.

Uma maneira natural de modificar o comportamento semicondutor dos nanotubos seria através da dopagem com espécies químicas como o nitrogênio. Realizamos um estudo onde avaliamos as modificações na geometria e propriedades eletrônicas quando átomos de nitrogênio eram introduzidos de maneira aleatória em nanotubos. A metodologia utilizada para esse estudo foi o cálculo de otimização de geometria por meio de técnicas semi-empíricas - especificamente Parametric Method 3 (PM3). Com base nos resultados obtidos, verificamos que a inclusão de átomos de nitrogênio na estrutura dos nanotubos causa distorções nas paredes dos mesmos. Com o aumento da substituição de átomos de carbono por átomos de nitrogênio, as paredes tornam-se cada vez mais corrugadas independentemente do diâmetro do nanotubo.

As propriedades eletrônicas foram calculadas através de técnicas *ab initio* baseadas na Teoria de Funcional de Densidade (DFT) através do funcional BLYP/6-31G para moléculas com até 100 carbonos. Para estruturas com maior número de átomos, utilizamos o Hamiltoniano Hartree–Fock, implementando o pseudopotencial CEP-4G, ou analisamos as densidades de estado ocupadas obtidas pelo próprio método semi-empírico PM3. A substituição de átomos de carbono por átomos de nitrogênio acarreta em mudanças na estrutura eletrônica tais como: (i) o aparecimento de um pico no topo da banda de valência que está relacionado com a

incorporação do nitrogênio que contribui com dois elétrons extras para o sistema; (ii) e a um pico predominante que é deslocado para regiões de menor energia à medida que a concentração de nitrogênio ($[N]/[C]$) aumenta. Observamos ainda que com o aumento da concentração de nitrogênio ocorre a criação de estados próximos ao nível de Fermi reduzindo gradativamente o *gap* de energia desses nanotubos.

Os resultados das simulações referentes aos nanotubos de nitreto de carbono levam-nos a concluir que sua geometria e estrutura eletrônica são modificadas, pois temos uma alteração no ambiente químico dessas moléculas devido à presença do nitrogênio. Do ponto de vista estrutural, esses materiais devem ser mais duros. A dopagem com nitrogênio deve induzir a formação de defeitos topológicos o que pode ser uma explicação para a origem de estruturas tipo “bambu” no caso de nanotubos de nitreto de carbono. A presença do nitrogênio faz com que os nanotubos quirais apresentem estados localizados na região das pontas, sugerindo que estes nanotubos seriam bons candidatos para o desenvolvimento de FED's.

Como perspectiva para trabalhos futuros pode citar um estudo mais aprofundado no que diz respeito à inclusão de átomos de nitrogênio feita na direção helicoidal dos nanotubos e analisando se há uma direção preferencial para estas inclusões.

Produção Científica

O presente trabalho resultou na apresentação de resultados em congressos científicos.

1. Apresentação em Congressos:

- (a) FARIA, C.G.; Carvalho, A.C.M. *Estudo das Modificações na Geometria de Nanotubos de Carbono Quirais Devido à Incorporação de Nitrogênio*. Resumo do XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada (2008), Águas de Lindóia – SP.
- (b) FARIA, C.G.; Carvalho, A.C.M.. *Análise Conformacional e da Energia de Formação de Nanotubos de Nitreto de Carbono Quirais*. Resumo da XI Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica (2008), UFU, Uberlândia – MG.
- (c) FARIA, C.G.; GRASSI, M; Carvalho, A.C.M.. *Conformational Analysis and Electronic Structure of Chiral Carbon and Carbon Nitride Nanotubes*. CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (2008), Porto de Galinhas – PE.

2. Trabalho Completo Publicado em Anais de Congresso

- (a) FARIA, C.G.; GRASSI, M; Carvalho, A.C.M.. *Conformational Analysis and Electronic Structure of Chiral Carbon and Carbon Nitride Nanotubes*. In: 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008, Porto de Galinhas. 18º CBECiMat, 2008. v. Único. p. 10778-10785.