



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Estudo Teórico do Confinamento de Moléculas de Bromo em Nanotubos de Carbono

Valber Pereira de Sousa Filho

Estudo Teórico do Confinamento de Moléculas de Bromo em Nanotubos de Carbono

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal do Piauí - UFPI, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:

Acrísio Lins de Aguiar (DF-UFPI)

Teresina-PI

Julho de 2016

FICHA CATALOGRÁFICA
Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial de Ciências da Natureza - CCN

S725e Sousa Filho, Valber Pereira de.
 Estudo teórico do confinamento de moléculas de bromo
 em nanotubos de carbono / Valber Pereira de Sousa Filho. –
 Teresina: 2016.
 63 f.: il. color

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Piauí,
Centro de Ciências da Natureza, Pós-graduação em Física,
2016.

Orientador: Prof. Dr. Acrísio Lins de Aguiar

1. Física. 2. Matéria Condensada. 3. Nanotubos -
Deformação. 4. Transferência de Carga. I. Título.

CDD 530.41

Dissertação de mestrado sob o título "ESTUDO TEÓRICO DO CONFINAMENTO DE MOLÉCULAS DE BROMO EM NANOTUBOS DE CARBONO", defendido por Valber Pereira de Sousa Filho em 19 de Julho de 2016, em Teresina, Piauí, com banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Dr. Acrísio Lins de Águiar (Orientador)
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Eduardo Costa Girão
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

Prof. Dr. Jonathan da Rocha Martins
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço Deus, criador de todas as coisas e dono de toda sabedoria, por me guiar todos os dias, pela saúde, pela paz e por permitir que usufrua de tal momento.

À meus pais, Valber Sousa e Maria Vilma, que sempre me apoiaram e me deram o suporte necessário. E a toda minha família, em especial aos meus irmãos: Maria José, Edvan, Sheila, Valgleiciana, Adriana.

À Silvana Sousa, minha esposa, que tem estado comigo em todos os momentos, pela compreensão e companheirismo.

Aos professores Dr. Acrísio Lins de Aguiar pela orientação. E, à todos os professores dos Departamentos de Física que contribuíram para minha formação acadêmica.

Aos meus amigos (as) e colegas: Paloma Vieira, Fabrício, Dayvison, Eric, Orlando, Marcelo, Ferreira, Kleuton, Maykon Vinicius, Adriel, Anderson, Núbia, Rafael, Pedro e todos os que estiveram presente ao longo dessa caminhada.

À Capes e ao CNPq pelo apoio financeiro e à UFPI pela estrutura física fornecida.

Resumo

Neste trabalho, realizamos um estudo sistemático de moléculas de Br_2 , Br_3 , e Br_5 encapsuladas em nanotubos de carbono de paredes simples (SWNT-*Single Wall Carbon Nanotubes*) de pequeno diâmetro (7,0) a (10,0) com o objetivo de avaliar como o aumento do confinamento (induzido também pela deformação uniaxial) modifica as propriedades moleculares do polihalogênios. As estruturas foram simuladas usando o código SIESTA o qual implementa cálculos de primeiros princípios (*ab initio*) e utilizando o funcional GGA (Generalized Gradient Approximation) para o termo de *exchange*-correlação na DFT (*Density Functional Theory*). Inicialmente, examinamos a energia de formação para as estruturas, bem como as propriedades estruturais das moléculas isoladas e confinadas no interior dos SWNTs não-deformados. Em seguida, analisamos as propriedades estruturais deste sistema híbrido sujeito ao processo de deformação uniaxial. E, por fim, analisamos as propriedades eletrônicas através da Densidade de Estados Projetada (PDOS-*Projected Density of States*) calculada sobre os nanotubos e sobre as moléculas. Nossos resultados mostram que em geral a dissociação das moléculas ocorrem devido a transferência de carga para molécula, mas há situações em que a dissociação esta relacionada a forte interação entre os orbitais p_z do tubo e das moléculas. Além disso, há formação de complexos moleculares quando Br_5 é encapsulado pelos nanotubos estudados e submetidos à deformação.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono, deformação uniaxial, densidade de estados projetadas.

Abstract

In this work, we carried out a systematic study of molecules of Br_2 , Br_3 and Br_5 encapsulated in small diameter *zigzag* Single-Wall Carbon Nanotubes (SWNT) from (7.0) to (10.0) in order to evaluate how the confinement increasing (also induced by uniaxial deformation) modifies the molecular properties of polyaniogens. The structures were simulated using the SIESTA code which implements first-principles calculations (initio) and use the functional Generalized Gradient Approximation (GGA) for the exchange-correlation term in Density Functional Theory (DFT). First, we examined the formation energy of the structures, as well as the mechanical properties of single molecules confined inside non-deformed SWNTs. Then we analyze the structural properties of structures subjected to uniaxial deformation process. Finally, we analyze the electronic properties by using the Projected Density of States (PDOS) calculated for the nanotubes and for the molecules. Our results show that the dissociation of the molecules is mainly due to charge transfer to the molecule, but we found situations where the dissociation is related to interaction between tube levels and molecules orbitals. In addition, there is formation of molecular complexes when Br_5 is encapsulated and subjected to deformation.

Key-words: Carbon nanotubes, uniaxial deformation, projected density of states.

Sumário

Lista de Figuras

1	Introdução	p. 12
1.1	Elemento Carbono	p. 12
2	Nanotubos de Carbono: Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Funcionalização	p. 18
2.1	Propriedades Estruturais	p. 18
2.2	Propriedades Eletrônicas	p. 20
2.3	Processos de Funcionalização dos Nanotubos	p. 22
3	Fundamentação Teórica	p. 25
3.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	p. 25
3.2	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	p. 27
3.3	Teorema de Hohenberg-Kohn	p. 28
3.4	Equações Kohn-Sham	p. 30
3.5	Aproximações para o termo de <i>exchange</i> -correlação $E_{xc}[\rho]$	p. 32
3.6	Aproximação do Pseudopotencial	p. 33
3.7	Código SIESTA	p. 36
4	Resultados e Discussão	p. 38
4.1	Propriedades Estruturais	p. 40
4.2	Nanotubo (10,0) com as moléculas Br_2 , Br_3 e Br_5	p. 40
4.3	Nanotubo (9,0) com as moléculas Br_2 , Br_3 e Br_5	p. 42
4.4	Nanotubo (8,0) com as moléculas Br_2 , Br_3 e Br_5	p. 45
4.5	Nanotubo (7,0) com as moléculas Br_2 , Br_3 e Br_5	p. 48

4.6	Propriedades Eletrônicas	p. 50
5	Conclusões	p. 60
	Bibliografia	p. 61

Lista de Figuras

1.1	(a) Estrutura de camadas do grafite e do grafeno (b) Geometria cristalina cúbica do diamante. Adaptado da ref. [1]	p. 13
1.2	(a) Estrutura atômica do Fulereo C_{60} , (b) Grafeno. (c) Relação de dispersão para as bandas eletrônicas π e π^* do grafeno	p. 14
1.3	Diagrama esquemático da estrutura dos nanotubos: (a) armchair, (b) zigzag e (c) quiral. Adaptado da ref. [2].	p. 15
1.4	(a) Nanotubo de Carbono de Camada Simples (SWNT), (b) Imagens de microscopia de transmissão eletrônica dos nanotubos de carbono observados por Iijima e (c) Nanotubo de Carbono de Camada Dupla(DWNT).	p. 16
2.1	(a) Esquema conceitual de formação de um nanotubo de carbono. (b) Parâmetros estruturais que identificam um SWNT: Vetores quiral (\vec{C}_h) e translacional (\vec{T}), ângulo quiral (θ) e diâmetro (d_t). Adaptado da ref. [1].	p. 18
2.2	Relação de dispersão para as bandas eletrônicas π e π^* dos nanotubos (a) (6,6), (b) (9,0) (c) (11,0) e (d) (8,4). Os parâmetros <i>tight-binding</i> utilizados para o cálculo de estrutura de bandas foram $\varepsilon_\pi = 0$, $t = -3,033eV$ e $s = 0$. O nível de Fermi está em $0eV$. Adaptado da ref. [1].	p. 22
3.1	Ciclo de autoconsistência [3].	p. 32
3.2	Pseudofunção de onda (linha cheias) e função de onda real (linha pontilhada) para o átomo de Molibidênio encontrada por Kerker. Observa-se que além do raio de corte a pseudofunção concorda fielmente com a função real. Adaptado da ref. [29].	p. 35
3.3	Convergência da Energia Total com ondas planas (Diamante e Cobre(FCC)) para os pseudopotenciais de Troullier-Martins comparados com os de Kerker, Hamann (HSC) e Vanderbilt. Adaptado da ref. [30].	p. 36
4.1	(a) Nanotubo puro sem e com deformação e destacado em vermelho a célula unitária cuja a largura é $W_{cel} = 4.26\text{Å}$ e a D_0 e D são os diâmetros, respectivamente, do nanotubo sem e com deformação. As setas (vermelhas) em (a) indica a direção da deformação. (b) Moléculas de Bromo Br_2 , Br_3 e Br_5	p. 40

- 4.2 (a) Molécula Br_2 dentro do nanotubo (10,0) não-deformado ($\Delta=0.00$). (b) Nanotubo deformado com molécula de bromo dissociada ($\Delta=0.35$). (c) Distância $Br - Br$ em função da deformação Δ . (d) Transferência de carga por molécula e função da deformação Δ p. 41
- 4.3 (a) Molécula Br_3 dentro do nanotubo (10,0) sem deformação ($\Delta = 0.00$). (b) Nanotubo deformado com molécula de bromo dissociada ($\Delta = 0.42$). (c) Gráfico da distância $Br - Br$ em função da deformação Δ . (d) Transferência de carga por molécula e função da deformação Δ p. 42
- 4.4 (a) Nanotubo (10,0) não-deformado ($\Delta = 0.00$) com molécula Br_5 confinada. (b) Complexo molecular ($Br_4 - Br$) ($\Delta = 0.32$). (c) Molécula de bromo totalmente dissociada dentro nanotubo deformado ($\Delta = 0.45$). (d) Distância $Br - Br$ em função da deformação Δ . (e) Transferência de carga por molécula em função da deformação Δ p. 43
- 4.5 (a) Molécula Br_2 confinada no nanotubo (9,0) não-deformado ($\Delta = 0.00$). (b) Átomos de bromo isolado no interior do nanotubo ($\Delta = 0.27$). Os gráficos em (c) e (d) são, respectivamente, a distância $Br - Br$ e transferência de carga ambos em função da deformação Δ p. 44
- 4.6 (a) Molécula Br_3 confinada no nanotubo (9,0) não-deformado ($\Delta = 0.00$). (b) Molécula de bromo dissociada ($\Delta = 0.33$). (c) Distância média $Br - Br$ em função da deformação Δ . (d) Transferência de carga por molécula em função da deformação Δ p. 45
- 4.7 (a) Molécula Br_5 confinada no nanotubo (9,0) não-deformado ($\Delta = 0.00$). (b) Complexo molecular ($Br - Br_3 - Br$) ($\Delta = 0.25$). (c) Molécula de bromo totalmente dissociada ($\Delta = 0.39$). (d) Distância $Br - Br$ em função da defromação Δ . (e) Transferência de carga por molécula em função da deformação Δ p. 46
- 4.8 (a) Nanotubo (8,0) não-deformado ($\Delta = 0.00$) com a molécula Br_2 confinada. (b) Nanotubo com a molécula de bromo dissociada ($\Delta = 0.18$). (c) Gráfico da distância $Br - Br$ e (d) gráfico da transferência de carga por molécula ambos em função da deformação Δ p. 47
- 4.9 (a) Nanotubo (8,0) não-deformado ($\Delta = 0.00$) com a molécula Br_3 confinada. (b) Nanotubo com a molécula de bromo dissociada ($\Delta = 0.28$). (c) Gráfico da distância $Br - Br$ e (d) gráfico da transferência de carga por molécula ambos em função da deformação Δ p. 48

- 4.10 (a) Complexo molecular ($Br_3.Br_2$) encapsulado no nanotubo (8,0) não-deformado ($\Delta = 0.00$). (b) Complexo molecular ($Br_4 - Br$) ($\Delta = 0.15$). (c) Nanotubo deformado ($\Delta = 0.21$) com uma cadeia linear de átomos de bromo. (d) Distância $Br - Br$ em função da deformação Δ . (d) Transferência de carga por molécula em função da deformação Δ p. 49
- 4.11 (a) Nanotubo (7,0) não-deformado ($\Delta = 0.00$) com a molécula Br_2 confinada. (b) Molécula de bromo dissociada ($\Delta = 0.11$). (c) Distância $Br - Br$ em função da deformação Δ e (d) Transferência de carga por molécula em função da deformação Δ p. 50
- 4.12 (a) Nanotubo (7,0) não-deformado ($\Delta = 0.00$) com a molécula Br_3 confinada. (b) Molécula de bromo dissociada ($\Delta = 0.18$). Os gráficos: (c) da distância $Br - Br$ e (d) da transferência de cargas por molécula ambos em função da deformação Δ . . . p. 51
- 4.13 (a) Nanotubo (7,0) não-deformado ($\Delta = 0.00$) dois átomos e uma molécula de Br_3 . (b) Nanotubo deformado ($\Delta = 0.21$) com uma cadeia linear de átomos de bromo. (c) Gráfico da distância $Br - Br$ em função da deformação Δ . (d) Gráfico da transferência de carga por molécula em função da deformação Δ p. 52
- 4.14 PDOS sobre o nanotubo (linha preta) e sobre a molécula de bromo (linha vermelha), de baixo para cima, PDOS sobre o tubo puro e sobre molécula isolada seguida da PDOS sobre o mesmo tubo e sobre a mesma molécula com interação. O processo foi realizado com os SWNTs (10,0) a (7,0) com $\Delta = 0.00$ e com as moléculas Br_2 , Br_3 e Br_5 . O nível de Fermi N_F (linha tracejada azul). p. 53
- 4.15 PDOS sobre o nanotubo (linha preta) e para molécula de Br_2 (linha vermelha) confinada no interior do nanotubos (a) SWNT (10,0), (b) SWNT (9,0), (c) SWNT (8,0) e (d) SWNT (7,0), seguida da visão frontal do nanotubo e a visão lateral da molécula de bromo até a dissociação. Nível de Fermi (N_F) (linha tracejada azul). p. 57
- 4.16 PDOS para o nanotubo (linha preta) e para molécula de Br_3 (linha vermelha) confinada no interior do nanotubos (a) SWNT (10,0), (b) SWNT (9,0), (c) SWNT (8,0) e (d) SWNT (7,0), seguida da visão frontal do nanotubo e a visão lateral da molécula de bromo até a dissociação. Nível de Fermi (N_F) (linha tracejada azul). p. 58
- 4.17 PDOS sobre o nanotubo (linha preta) e para molécula de Br_5 (linha vermelha) confinada no interior do nanotubos (a) SWNT (10,0), (b) SWNT (9,0), (c) SWNT (8,0) e (d) SWNT (7,0), seguida da visão frontal do nanotubo e a visão lateral da molécula de bromo até a dissociação. Nível de Fermi (N_F) (linha tracejada azul). p. 59

1 *Introdução*

1.1 Elemento Carbono

Os materiais à base de carbono são conhecidos desde muito tempo, pois o carbono é a medula espinhal da química orgânica, sendo também capaz de formar diversas estruturas inorgânicas interessantes. Grafite e diamante são as “velhas formas” do carbono que apresentam grande contraste em suas propriedades. As fibras de carbono levaram a uma revolução na pesquisa de materiais resistentes, saindo do laboratório, na década de 50, para a indústria, nas décadas de 70 e 80. Hoje, eles estão presentes em nossa rotina diária, como peças de construção em aviões, carros, capacetes e diversos materiais onde há a necessidade de alta resistência mecânica. Em 1985, o interesse científico no carbono sofreu uma importante mudança de rumo, com a descoberta dos fulerenos [4]. Apesar de, até agora, os fulerenos não terem estimulado uma mudança significativa em tecnologia de consumo, eles abriram o caminho para o surgimento de um novo campo de pesquisa: a nanotecnologia do carbono. O grafite e diamante são os alótropos mais antigos e conhecidos do carbono de tal forma que suas estruturas moleculares e suas propriedades físico-químicas já são bem fundamentadas. O grafite tem uma coloração escura e é bastante maleável. Suas principais aplicações estão na fabricação de lápis, utilização como lubrificante e condução de eletricidade. É a forma mais estável e abundante do carbono e sua estrutura cristalina é dada pelo empilhamento de camadas de carbono chamadas de “grafeno”, as quais são estruturalmente formadas de anéis hexagonais de carbono formando uma rede tipo “favo de mel” (*honeycomb lattice*), conforme pode ser visto na Figura 1.1a. Estas camadas de carbono são fracamente ligadas entre si devido à presença de ligações tipo π que são energeticamente fracas e permitem um deslocamento das camadas entre si, o que explica a capacidade de marcar uma superfície.

O diamante, por sua vez, é incolor e é a substância de maior dureza encontrada na superfície terrestre. Seu brilho intenso torna-o atraente e bastante utilizado em jóias e peças decorativas. Também são utilizados na indústria para corte, polimento e lapidação de outros objetos, sendo bastante utilizado em bisturis cirúrgicos. Sua estrutura cristalina é cúbica, como mostrado na Figura 1.1b. O diamante é um excelente abrasivo e isolante elétrico.

Diferentemente do grafite ou do diamante, os fulerenos são uma família de moléculas fechadas

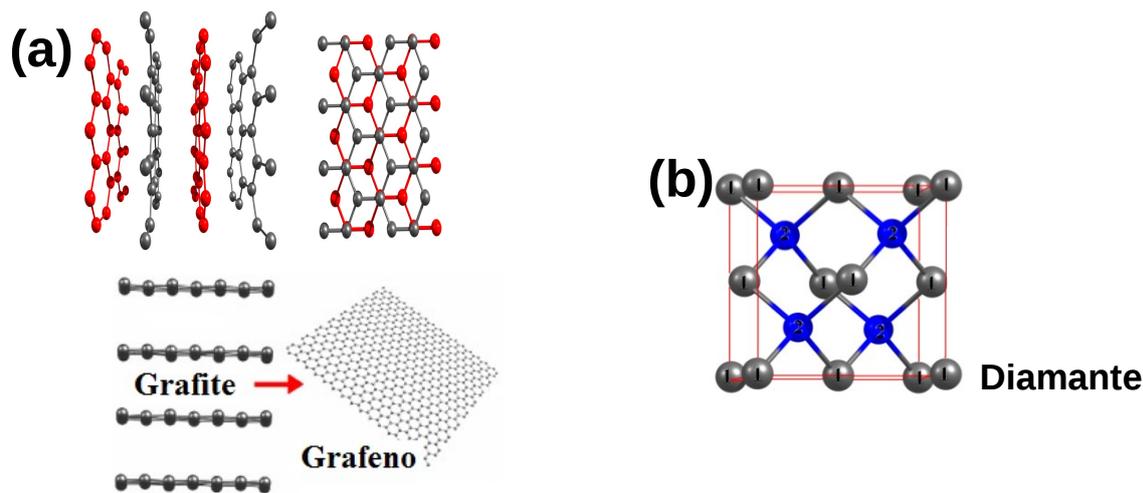


Figura 1.1: (a) Estrutura de camadas do grafite e do grafeno (b) Geometria cristalina cúbica do diamante. Adaptado da ref. [1]

(C_m , sendo $m \geq 20$ um número inteiro), consistindo de pentágonos e hexágonos. O C_{60} é a molécula de mais alta simetria dessa família (ver Figura 1.2a). As ligações no C_{60} são de dois tipos devido a um acréscimo nas ligações duplas nos pentágonos. O comprimento de uma ligação nos pentágonos é $1,45\text{Å}$, e entre dois pentágonos é $1,40\text{Å}$. A hibridização é principalmente sp^2 porque cada carbono faz três ligações, uma dupla e duas simples, mas devido à curvatura há contribuição dos orbitais híbridos sp^3 .

Os fulerenos podem ser preparados através de processos extremamente simples. Bastões de grafite são vaporizados em atmosfera gasosa inerte passando uma alta corrente elétrica por eles. Isto produz uma fuligem luminosa de fulereno, a qual contém várias espécies de fulerenos. Atualmente, há muito interesse em estudar atividades biológicas dos fulerenos com o objetivo de usá-los no campo da biomedicina. Fulerenos funcionalizados com alguns grupos químicos podem ser utilizados como inibidores enzimáticos, podem inibir os sítios ativos de proteases específicas do vírus HIV, atividade antiviral, clivagem do DNA e como um bom agente anti-microbiano intercalando e desestruturando as membranas celulares das bactérias [5].

Enquanto o fulereno possui $0D$ o grafeno é de dimensão $2D$. Apesar do grafeno ter sido obtido mais recentemente, (precisamente em 2004 quando um grupo de cientistas, liderado por K. S. Novoselov e A. K. Geim [6, 7] realizaram medidas em uma única folha de grafeno sobre uma superfície de SiO_2 , após exfoliação mecânica de grafite) podemos dizer que o mesmo tem longa história, uma vez que constitui a base para o estudo estrutural e eletrônico do grafite, dos fulerenos e dos nanotubos de carbono. Sua estrutura planar e hexagonal foi concebida como um modelo ideal para todas as propriedades físico-químicas das outras estruturas de carbono com hibridização sp^2 . O grafeno

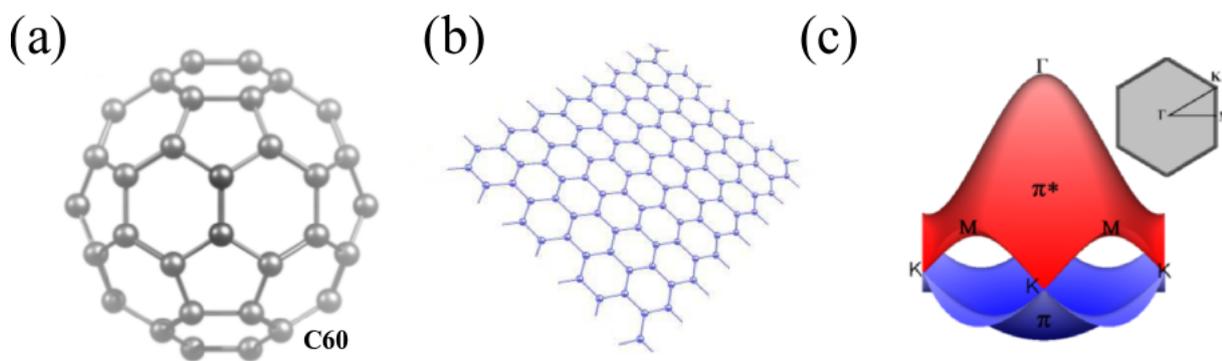


Figura 1.2: (a) Estrutura atômica do Fulerenos C_{60} , (b) Grafeno. (c) Relação de dispersão para as bandas eletrônicas π e π^* do grafeno .

pode ser tratado como um arranjo de átomos unidos por ligações σ provenientes de orbitais híbridos tipo sp^2 de modo perfeitamente hexagonal (ver Figura 1.2b). Sobre a superfície planar do grafeno há um "mar" de orbitais π vazios em cada átomo de carbono. Do ponto de vista teórico, especulava-se que uma folha de grafeno não poderia ser isolada experimentalmente devido a alta instabilidade mecânica, ou seja, a tendência em gerar *clusters* de carbono amorfo ou até mesmo enrolar-se devido à presença das ligações terminais que abertas. Devido sua estrutura eletrônica apresentar *gap* nulo (ver Figura 1.2c) os elétrons no grafeno podem se mover a altíssimas velocidades e perder pouca energia no nível de Fermi. Estruturas de grafeno podem ser fabricadas litograficamente usando tecnologias compatíveis com a indústria do silício.

Os Nanotubos de Carbono (CNTs-*Carbon Nanotubes*) são alótropos do carbono com grande destaque na comunidade científica. Estruturalmente (Figura 1.4a), um Nanotubo de Carbono de Parede Simples (SWNT-*Single Wall Carbon Nanotube*) é uma camada de grafite (grafeno) enrolada sobre si formando um cilindro com diâmetro da ordem de nanômetros (em geral entre 0,5 e 2,0nm) e são considerados cristais unidimensionais. Observa-se ainda, experimentalmente, a formação de Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (MWNT-*Multi Wall Carbon Nanotube*) onde vários SWNTs de diferentes diâmetros e simetrias se agrupam coaxialmente para formar um MWNT (Figura 1.4c). Observa-se que a distância entre as paredes de dois SWNTs dentro de um MWNT está em torno de 0,33nm que é aproximadamente a distância entre os planos no grafite. As propriedades dos nanotubos de carbono dependem fortemente de como o grafeno é enrolado, pois diferentes simetrias podem ser obtidas ao longo da circunferência do cilindro. Basicamente, os nanotubos de carbono são classificados em três tipos: *armchair*, *zigzag* e *quirais* [2] (Figura 1.3).

A descoberta dos nanotubos de carbono é atribuída ao Prof. Sumio Iijima em 1991 [8]. No entanto, a evidência experimental dos SWNTs é creditada ao Prof. Iijima e Ichiashi do Japão e a Bethune e seus colaboradores da IBM-EUA, os quais independentemente publicaram seus resultados em 1993. Com relação aos nanotubos de carbono de paredes múltiplas, o trabalho de Iijima em 1991 (ver Figura 1.4b) não seria a primeira evidência experimental dos MWNTs [9]. Existem imagens de

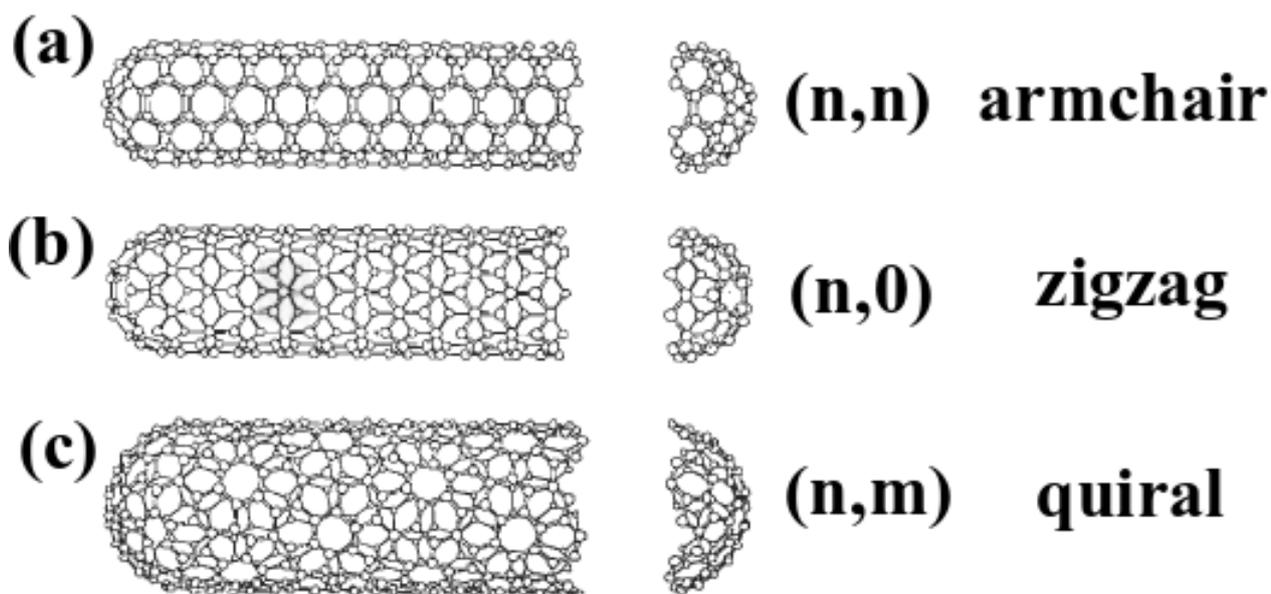


Figura 1.3: Diagrama esquemático da estrutura dos nanotubos: (a) armchair, (b) zigzag e (c) quiral. Adaptado da ref. [2].

uma possível formação de microfios de carbono desde 1889. A partir de então, mais trabalhos apareceram na literatura focalizando a natureza tubular, nanométrica e multilamelar destes fios de carbono. Devido aos recursos que existiam na época (apenas microscópios óticos) não foi possível distinguir se eram realmente tubos de carbono em dimensões nanométricas embora os processos de crescimento envolvidos na preparação dos microfios eram bastante semelhantes aos usados para sintetizar os nanotubos atualmente. A invenção do microscópio de transmissão eletrônica (TEM) possibilitou a investigação da textura e morfologia destes fios de carbono com grande precisão.

Entretanto, com a descoberta dos fulerenos em 1985, os cientistas começaram a direcionar suas mentes para nanociência e o trabalho de Iijima entrou como uma combinação de fatores favoráveis, isto é: materiais certos, teoria, evolução de ferramentas de trabalho, a nova mentalidade dos pesquisadores e divulgação o trabalho na revista *Nature*. O conjunto destes fatores fazem do trabalho de Iijima um marco na ciência e em especial nessa área do conhecimento, a nanociência.

Desde então, várias técnicas têm sido desenvolvidas e aprimoradas com a finalidade de produzir nanotubos de carbono em larga escala. Dentro as principais podemos citar: o método de Descarga por Arco Elétrico que se baseia na sublimação de carbono contido em um eletrodo negativo devido às altas temperaturas causadas pela descarga [10]; processo de Ablação à Laser um pulso de laser vaporiza o grafite em um reator de altas temperaturas, desenvolvida em 1996 por R. Smalley para observar modificações no grafite. Somente depois do aparecimento dos nanotubos, Smalley verificou que a técnica poderia ser utilizada tal fim [11]. A técnica de CVD (*Chemical Vapor Deposition*) foi desenvolvida em 1959 [12], mas somente em 1993 foi usada para sintetizar nanotubos de carbono [13]. Ela é baseada no crescimento de nanotubos sobre um substrato contendo nanopartículas catalisadoras

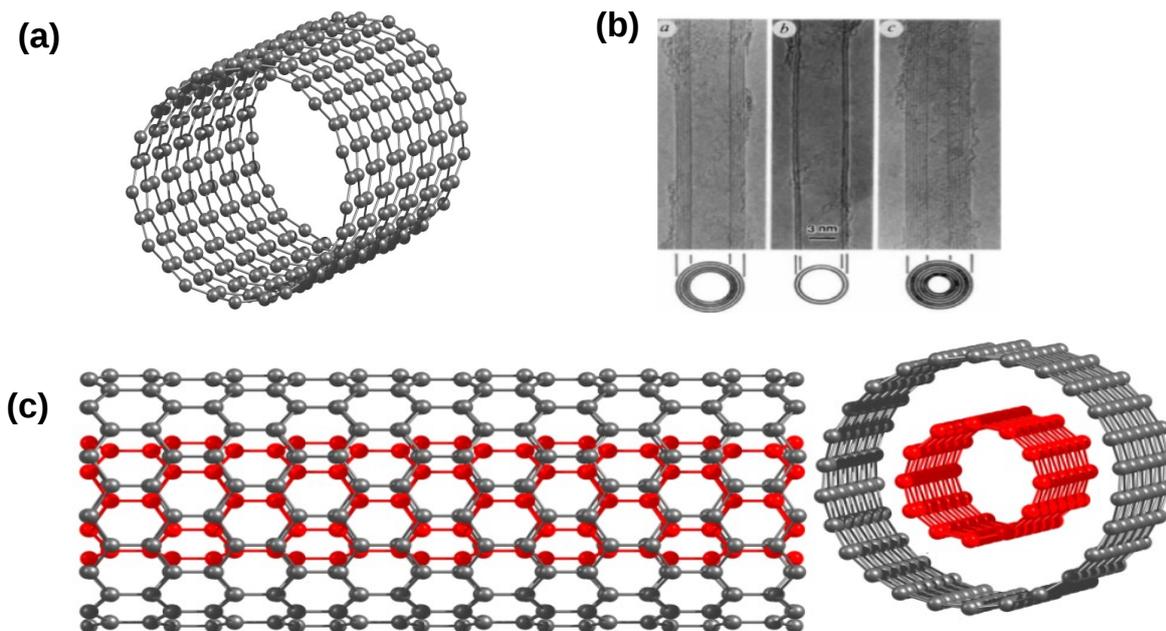


Figura 1.4: (a) Nanotubo de Carbono de Camada Simples (SWNT), (b) Imagens de microscopia de transmissão eletrônica dos nanotubos de carbono observados por Iijima e (c) Nanotubo de Carbono de Camada Dupla(DWNT).

metálicas e os nanotubos crescem com o diâmetro determinado pelo tamanho da nanopartícula devido à presença de uma atmosfera gasosa contendo carbono.

Os nanotubos de carbono com suas propriedades possibilitam muitas aplicações dentre as quais podemos destacar: incorporação em fibras e películas tornando-as mais resistentes e leves com ótimas propriedades de condutividade elétrica e térmica; *transistors* capazes de operar à temperatura ambiente e transmitir sinais digitais usando um único elétron [14]; construção de espumas ultra-resistente [15], utilização em reparos de materiais aeroespaciais e tornar as asas dos aviões mais forte.

Nosso trabalho tem como motivação o resultado experimental que mostrou que a presença de moléculas de bromo nos intertícios de feixes (*bundle*) de DWNTs muda o colapso estrutural dos mesmos [16]. Quando submetida a altas pressões há uma alteração nas propriedades vibracionais e estruturais dos nanotubos percebida por espalhamento RAMAN. Em virtude disso, procuramos, nessa dissertação, explicar as modificações significativas sobre o bromo confinado e quando sujeito a condições extremas de pressão.

A dissertação está distribuída ao longo de quatro capítulos. No primeiro capítulo falamos sobre elemento carbono e seus alótropos (grafite, diamante, fulereno, grafeno e nanotubos). Como o nanotubos de carbono é o objeto do trabalho reservamos o segundo capítulo para descrever suas pro-

propriedades estruturais e eletrônicas bem como os processos de funcionalização. No penúltimo capítulo trabalhamos a fundamentação teórica e no último apresentamos nossos resultados e conclusões.

2 Nanotubos de Carbono: Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Funcionalização

2.1 Propriedades Estruturais

Como mencionamos anteriormente, nanotubos de carbono podem ser conceituados como uma folha de grafeno enrolada em forma cilíndrica (Figura 2.1a). Portanto, os nanotubos podem ser descritos em termos da estrutura do grafeno. Uma característica fundamental para identificar os nanotubos são os vetores quiral \vec{C}_h e translacional \vec{T} , como mostra a Figura 2.1b.

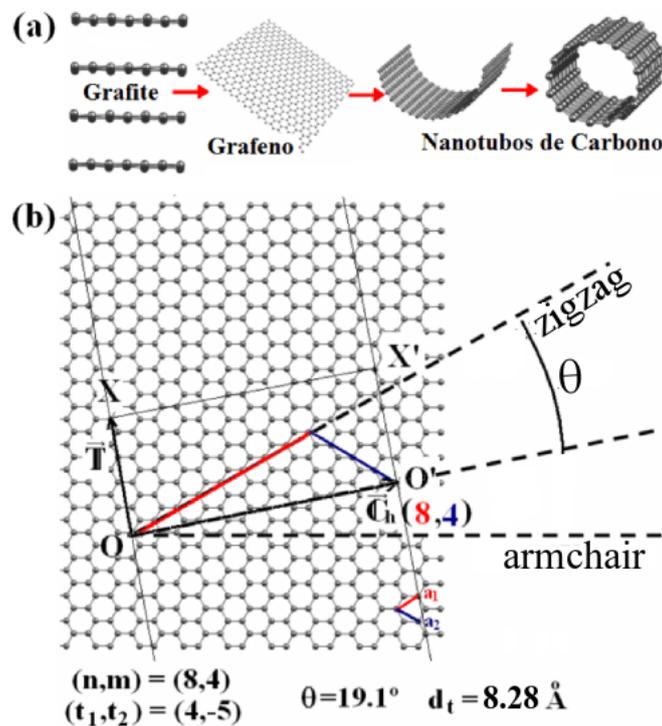


Figura 2.1: (a) Esquema conceitual de formação de um nanotubo de carbono. (b) Parâmetros estruturais que identificam um SWNT: Vetores quiral (\vec{C}_h) e translacional (\vec{T}), ângulo quiral (θ) e diâmetro (d_t). Adaptado da ref. [1].

O vetor \vec{C}_h é definido como uma combinação dos vetores de base, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , da rede hexagonal

do grafeno, isto é, $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$. Os índices (n,m) são inteiros e determinam as propriedades estruturais do nanotubo. Além disso, o vetor quiral \vec{C}_h corresponde à direção de enrolamento da folha bidimensional do grafeno. O vetor translacional \vec{T} é definido como sendo o vetor da célula unitária do nanotubo em uma dimensão, escrito como $\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2$, onde t_1 e t_2 são inteiros. O vetor \vec{T} é paralelo ao eixo do nanotubo e normal ao vetor quiral \vec{C}_h , ou seja, $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$.

Uma outra maneira de caracterizar estruturalmente os nanotubos de carbono é por meio do seu diâmetro d_t e do ângulo quiral θ . O diâmetro d_t é o comprimento da circunferência do nanotubo, L , que é o módulo do vetor quiral, dividido por π , isto é,

$$d_t = \frac{L}{\pi} = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \quad (2.1)$$

É importante destacar que os vetores de base \vec{a}_1 e \vec{a}_2 possuem módulos iguais, ou seja, $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a$. Lembrando que $a = \sqrt{3}a_{c-c}$ no qual $a_{c-c} = 1.42\text{Å}$, é a distância carbono-carbono na rede de grafeno.

O ângulo quiral θ é definido como o menor ângulo entre o vetor quiral e o vetor de base \vec{a}_1 da rede do grafeno ($0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$) dado por:

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \right). \quad (2.2)$$

Notemos que exista uma dependência do diâmetro d_t e do ângulo quiral θ em relação aos índices n e m . Os nanotubos cujo n é arbitrário e m é nulo, isto é, $(n,0)$ são os *zigzag* e possuem $\theta = 0^\circ$. Os nanotubos com n e m iguais (n,n) são os *armchair* e possuem $\theta = 30^\circ$. Os nanotubos com n e m arbitrários (n,m) são os *quirais* e que possuem ângulo quiral $0^\circ < \theta < 30^\circ$. Os nanotubos de carbono *zigzag* e *quirais* podem ser semimetais com um *gap* pequeno se $2m + n = 3i$ (com $n \neq m$ e sendo i um inteiro) e nos demais casos são semicondutores. Já os nanotubos *armchair* são sempre metálicos.

A célula unitária do nanotubo de carbono é gerada a partir da combinação dos vetores quiral \vec{C}_h e translacional \vec{T} projetada sobre o plano do grafeno. Para tal, devemos adicionar à condição de $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ à de que $|\vec{T}|$ tenha o menor valor possível.

A primeira condição nos permite relacionar os inteiros t_1 e t_2 com os n e m , isto é,

$$\frac{t_1}{t_2} = -\frac{(n + 2m)}{(m + 2n)}. \quad (2.3)$$

Para satisfazermos a segunda condição, obtemos

$$t_1 = \frac{(n + 2m)}{d_r} \quad (2.4)$$

e

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

onde d_r é o máximo divisor comum (mdc) de $(n+2m)$ e $m+2n$.

Daí tiramos que:

$$\vec{T} = \left(\frac{n+2m}{d_r}\right)\vec{a}_1 - \left(\frac{m+2n}{d_r}\right)\vec{a}_2. \quad (2.6)$$

De posse dessas informações, podemos determinar que o comprimento do vetor de translação T é dado por:

$$T = \sqrt{3}\frac{L}{d_r}, \quad (2.7)$$

onde $L = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$ é o comprimento da circunferência do nanotubo.

Uma vez que a célula unitária do nanotubo de carbono é definida pelos vetores \vec{C}_h e \vec{T} , sabendo que $|\vec{C}_h \times \vec{T}|$ representa uma área (a área da célula unitária do nanotubo), e a expressão $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$ representa a área de um hexágono (a área da célula unitária do grafeno), podemos, assim, inferir que o número de hexágono N e o número de átomos N_{at} dentro de uma célula unitária do nanotubo. O valor de N será dado pela razão entre a área definida pelos vetores \vec{C}_h e \vec{T} e a área de um hexágono, isto é,

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

A célula unitária hexagonal do grafeno possui dois átomos de carbono e um hexágono contém dois átomos de carbono (6 átomos triplamente compartilhados). Então, podemos computar o número de átomos N_{at} em uma célula unitária do nanotubo de carbono, apenas multiplicando por 2 o número de hexágonos N , ou seja, $N_{at} = 2N$. No caso de estudarmos nanotubos com mais de uma célula primitiva, o número de átomos N_{at} será dado por:

$$N_{at} = 2n_{cell}N = 4n_{cell}\frac{(n^2 + m^2 + nm)}{d_r}, \quad (2.9)$$

na qual n_{cell} é um inteiro e representa o número de células unitárias para obter a estrutura tubular desejada.

2.2 Propriedades Eletrônicas

Definimos anteriormente os nanotubos como produto do grafeno. Então, podemos de forma aproximada, calcular a estrutura eletrônica do SWNT a partir da estrutura do grafeno. Com isso, a

rede recíproca de um nanotubo de carbono pode ser encontrada usando as seguintes relações:

$$\vec{K}_1 \cdot \vec{C}_h = \vec{K}_2 \cdot \vec{T} = 2\pi \quad (2.10)$$

$$\vec{K}_1 \cdot \vec{T} = \vec{K}_2 \cdot \vec{C}_h = 0 \quad (2.11)$$

A partir destas relações de ortogonalidade encontramos que:

$$\vec{K}_1 = \frac{(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2)}{N} \quad (2.12)$$

$$\vec{K}_2 = \frac{(m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2)}{N}, \quad (2.13)$$

onde \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores do espaço recíproco que geram a rede recíproca do grafeno e que obedecem a condição de ortogonalidade entre os vetores do espaço real \vec{a}_i e do espaço recíproco \vec{b}_j do grafeno, ou seja $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$.

Os valores de t_1 e t_2 são inteiros, portanto $N\vec{K}_1 = -t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2$ é um vetor da rede recíproca do grafeno. Seja $\vec{k} = \mu\vec{K}_1 + \lambda\vec{K}_2$ um vetor qualquer na rede recíproca do nanotubo. Desde que t_1 e t_2 não tenham divisor comum (exceto 1), nenhum dos $\mu\vec{K}_1$ ($\mu = 1, 2, \dots, N-1$) são vetores da rede recíproca do grafeno. Eles formam um conjunto quantizado de N vetores distintos (juntamente com $k = 0$). Associados ao vetor translacional \vec{T} , temos infinitos vetores da rede recíproca (caso o tubo seja infinito). Assim para um valor de k contínuo devemos considerar o conjunto infinito dos vetores $k\vec{K}_2/|K_2|$ como sendo os vetores de onda permitidos para os nanotubos.

Então, para obtermos a estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono unidimensional, podemos aplicar o método de dobramento de zona às bandas eletrônicas da estrutura bidimensional do grafeno e usando as condições de contorno encontradas para a rede recíproca do nanotubo de carbono, obtemos

$$E_{CNT}(k, \mu) = E_{gra2D} \left(k \frac{\vec{K}_2}{|K_2|} + \mu\vec{K}_1 \right) \quad (\mu = 0, 1, 2, \dots, N-1). \quad (2.14)$$

Mostrando que para os nanotubos *zigzag* $(n, 0)$ e *armchair* (n, n) os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 são dados, respectivamente, por $\vec{K}_1 = (2\vec{b}_1 + \vec{b}_2)/2n$, $\vec{K}_2 = -n\vec{b}_2/2$ e $\vec{K}_1 = (\vec{b}_1 + \vec{b}_2)/2n$, $\vec{K}_2 = (2\vec{b}_1 - \vec{b}_2)/2$. E, escrevendo o vetor \vec{k} da rede recíproca como: $\vec{k} = \mu\vec{K}_1 + \lambda\vec{K}_2 = k_x\hat{i} + k_y\hat{j}$, podemos encontrar as relações de dispersão para os nanotubos de carbono que são dadas pelo vetor (k_x, k_y) permitidos na rede recíproca do grafeno.

Assim os vetores $(k_x, k_y)^{zigzag}$ e $(k_x, k_y)^{armchair}$ serão dados por:

$$(k_x, k_y)^{zigzag} = -k\hat{i} + \frac{4\pi\mu}{2na}\hat{j} \quad (2.15)$$

$$(k_x, k_y)^{armchair} = k\hat{j} + \frac{4\pi\mu}{2\sqrt{3}na}\hat{i}. \quad (2.16)$$

Estes valores de (k_x, k_y) valem para qualquer valor contínuo de k e $\mu = 1, 2, \dots, N - 1$.

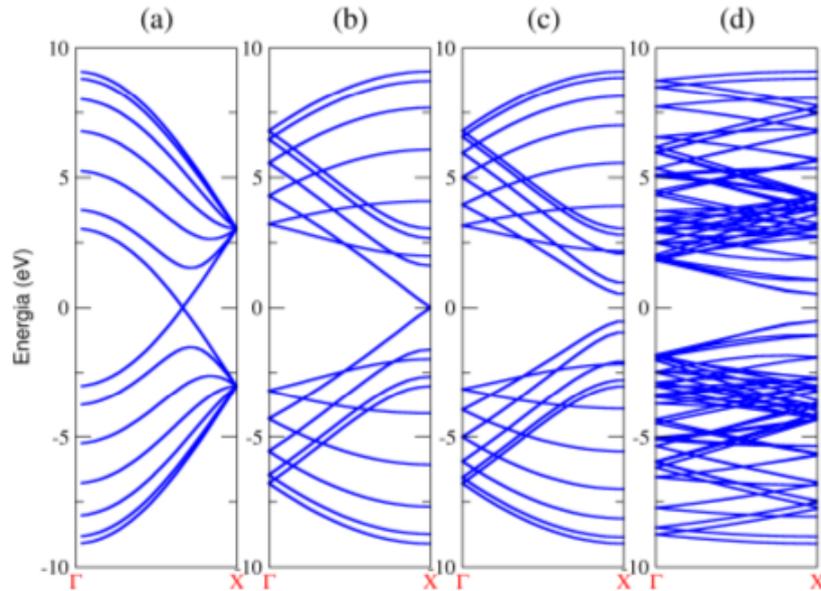


Figura 2.2: Relação de dispersão para as bandas eletrônicas π e π^* dos nanotubos (a) (6,6), (b) (9,0) (c) (11,0) e (d) (8,4). Os parâmetros *tight-binding* utilizados para o cálculo de estrutura de bandas foram $\varepsilon_\pi = 0$, $t = -3,033eV$ e $s = 0$. O nível de Fermi está em $0eV$. Adaptado da ref. [1].

Observe que a estrutura de banda mostrada na Figura 2.2a apresenta níveis cruzando o nível de Fermi, portanto o nanotubo (6,6) é metálico. O nanotubo (9,0) (Figura 2.2b) é um semicondutor de *gap* nulo. As Figuras 2.2c e 2.2d são semicondutores de *gap* não-nulo.

2.3 Processos de Funcionalização dos Nanotubos

Os nanotubos de carbono apresentam propriedades eletrônicas, vibracionais, óticas e mecânicas muito interessantes [17]. Entretanto, na maioria das situações, para usufruir dessas propriedades em prol da aplicação na nanotecnologia, é necessário modificá-las. A presença de defeitos e dopantes nos nanotubos de carbono é um processo de modulação importante para a nanotecnologia, pois possibilita a modificação e controle das propriedades eletrônicas dos nanotubos. Esses processos de funcionalização dos nanotubos de carbono tem alavancado um grande número de pesquisas para melhor controlar os métodos de produção/síntese e de aplicabilidade dos mesmos. Os nanotubos funcionalizados podem ter suas propriedades elétricas e mecânicas substancialmente diferentes dos

nanotubos não modificados. Há várias formas de funcionalizar um nanotubo através de interações não-covalentes (adsorção, encapsulamento, confinamento, deformação mecânica) e interações covalentes (adesão de moléculas sobre as paredes do nanotubo, dopagens substitucionais, modificação da hibridização do carbono, etc.). Focaremos, nesse trabalho, os casos em que as moléculas são usadas para funcionalizar os SWNT através do encapsulamento dos mesmos.

Quando moléculas de bromo Br_2 são intercaladas em nanotubos *zigzag* (8,0) o efeito causado pela intercalação do bromo sobre as propriedades eletrônicas é pequeno se a concentração de bromo não for suficientemente grande para aumentar as interações intermoleculares. No entanto, numa concentração elevada de Br_2 nota-se uma transferência de carga significativa e, conseqüentemente, mudanças drásticas no comprimento das ligações bromo-bromo [18]. Para o nanotubo semicondutor (10,0) é observado diferentes respostas no que diz respeito às propriedades estruturais e eletrônicas quando a adsorção é intersticial ou encapsulada no interior dos tubos. A análise da estrutura eletrônica do bromo adsorvido no nanotubos de carbono mostra que a quantidade de carga transferida torna-se apreciável quando o Br_2 é encapsulado no interior do nanotubo de carbono de raio pequeno, induzindo um aumento do comprimento de ligação bromo-bromo [19]. Esse aumento deve-se à transferência de carga do nanotubo de carbono para a molécula de bromo. Portanto, quando colocada mais de uma molécula de Br_2 dentro do nanotubo, como resultado da interação molécula-tubo, há formação de uma cadeia linear de átomos de bromo. Estudos da adsorção de moléculas de bromo (polihalogênios) encapsuladas no interior de nanotubos de carbono com vários diâmetros, (10,0) a (16,0), mostraram que as estruturas polihalogênicas, Br_3 e Br_5 , são energeticamente mais favoráveis que as estruturas Br_2 e Br_4 . A densidade de estados projetadas indica que para as moléculas de bromo com índice ímpar a transferência de carga tornam-se mais significativas no interior do nanotubo [20].

Com relação as situações que necessitam de uma reatividade química dos nanotubos geralmente é necessário utilizar uma funcionalização da parede com a presença de defeitos ou a adesão covalente de molecular. A funcionalização associada a deformação radial de nanotubos de carbono é mais útil no caso de aplicações biológicas, porque permite a síntese de nanotubos com moléculas aderidas às paredes externas do nanotubo devido ao aumento da reatividade [17, 21]. Além disso, eles também são sistemas importantes em dispositivos nanoeletrônicos, sujeito à condições de extremas pressão. Os nanotubos de carbono funcionalizados usados em nanocompósitos podem melhorar as propriedades mecânicas do material [22]. Estudos teóricos com nanotubos deformados com uma carboxila ao nanotubo mostram que a energia de ligação do radical carboxila ligada covalentemente na região mais curva é maior do que aquela associados com as regiões mais plana. A presença do grupo carboxílico induz no nanotubo metálico, (5,5), uma separação nas bandas que se cruzam no nível de Fermi e esta separação aumenta quando o diâmetro SWNT é reduzido, isto é, com a deformação radial [21].

Estudos experimentais que mostram que a presença de moléculas de bromo nos intertícios de feixes (*bundle*) de DWNTs muda o colapso estrutural dos mesmos [16]. Quando submetida a altas

pressões há uma alteração nas propriedades vibracionais e estruturais dos nanotubos percebida por espalhamento RAMAN. Uma motivação importante para o nosso trabalho é procurar modelos para explicar as modificações significativas sobre o bromo intersticial sujeito a condições extremas de pressão.

Neste trabalho, realizamos um estudo sistemático de moléculas de Br_2 , Br_3 , e Br_5 em nanotubos de pequeno diâmetro (7,0) a (10,0) com o objetivo de avaliar como o aumento do confinamento (induzido também pela deformação) modifica as propriedades moleculares do polihalogênios. Portanto, saber em que condições críticas de deformação/confinamento as moléculas Br_2 , Br_3 , e Br_5 continuam estáveis e como suas propriedades eletrônicas são modificadas. Além disso, a possibilidade de converter Br_5 em complexos moleculares de Br_2 , Br_3 ou mesmo Br_4 é avaliada com efeito da deformação.

3 Fundamentação Teórica

A descrição quântica completa de um sistema físico de muitos corpos é objeto de desejo para os físicos da matéria condensada. Alcançar esse objetivo implica em resolver a equação de Schrödinger para o sistema complexo (átomos e moléculas) de maneira exata, sem aproximações. Como só é possível obter soluções analíticas da equação de Schrödinger para poucos sistemas, surgiram várias aproximações que possibilitam a compreensão satisfatória dos resultados experimentais. Se podemos dizer que a matéria é composta de núcleos carregados positivamente e de elétrons com carga negativa, então podemos considerar que a razão entre as massas do elétron e do núcleo é pequena de tal forma que os núcleos, pesados e lentos, não acompanham as rápidas mudanças na "trajetória" dos elétrons, os quais são leves e rápidos. Portanto, os núcleos podem ser considerados fixos. Em outras palavras, os elétrons adaptariam seu estado quase instantaneamente, ou adiabaticamente, à distribuição dos núcleos. Esta aproximação, admitida a um sistema de núcleos e elétrons, é a chamada *Aproximação Adiabática de Born-Oppenheimer* (ABO) sendo o fundamento da física atômica e molecular.

3.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

O operador hamiltoniano completo de um sistema de N núcleos e n elétrons, não relativístico e independente do tempo, pode ser representado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{\nabla_{\alpha}^2}{M_{\alpha}} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \leq \beta}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.1)$$

onde M representa a massa dos núcleos, Z é o número atômico para os núcleos, \vec{r} e \vec{R} são as coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente.

É possível escrever a Equação 3.1 na forma

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\vec{R}_{\alpha}) + \hat{T}_e(\vec{r}_i) + \hat{V}_{e-n}(\vec{r}, \vec{R}_{\alpha}) + \hat{V}_{n-n}(\vec{R}_{\alpha}, \vec{R}_{\beta}) + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}_i, \vec{r}_j), \quad (3.2)$$

na qual $\hat{T}_n(\vec{R}_{\alpha})$ é o operador energia cinética dos núcleos, $\hat{T}_e(\vec{r}_i)$ é o operador energia cinética dos elétrons, $\hat{V}_{e-n}(\vec{r}, \vec{R}_{\alpha})$ é o operador referente ao potencial eletrostático da interação entre os elétrons e os núcleos, os operadores $\hat{V}_{n-n}(\vec{R}_{\alpha}, \vec{R}_{\beta})$ e $\hat{V}_{e-e}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ representam, respectivamente, a interação entre

os núcleos e a interação entre os elétrons.

Considerando, portanto, que os elétrons se movem em campos com os núcleos fixos, tem-se, dentro dessa aproximação, que o termo da energia cinética nuclear na Equação 3.2 é muito menor do que os outros termos e, dessa forma, pode ser desprezado. Além disso, o termo de energia potencial devido à interação entre os núcleos é uma constante para o movimento eletrônico. Então, o hamiltoniano total \hat{H} do sistema, usando a aproximação de Born-Oppenheimer, é dado por:

$$\hat{H} \approx \hat{H}_e + cte, \quad (3.3)$$

onde

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(\vec{r}_i) + \hat{V}_{e-n}(\vec{r}, \vec{R}_\alpha) + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}_i, \vec{r}_j), \quad (3.4)$$

é definido como o operador hamiltoniano eletrônico.

Uma das propriedades de \hat{H}_e é que $[\hat{H}_e, \vec{R}] = 0$, ou seja, o operador hamiltoniano eletrônico comuta com o vetor posição nuclear, o que significa que \hat{H}_e e \vec{R} podem ser medidos simultaneamente. Assim, os autovalores do hamiltoniano eletrônico podem ser determinadas para posições nucleares particulares, isto é,

$$\hat{H}_e \psi_m(\vec{r}; \vec{R}_\alpha) = \varepsilon_m(\vec{R}_\alpha) \psi_m(\vec{r}; \vec{R}_\alpha), \quad (3.5)$$

sendo que $\psi_m(\vec{r}; \vec{R}_\alpha)$ é a autofunção eletrônica e $\varepsilon_m(\vec{R}_\alpha)$ é a autoenergia correspondente. Observe que tanto a autofunção quanto a autoenergia dependem parametricamente de \vec{R}_α . O autovalor para hamiltoniano total \hat{H} com núcleos fixos é a energia total $E_m(\vec{R})$ dada por:

$$E_m(\vec{R}) = \varepsilon_m(\vec{R}) + \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\alpha < \beta}^n \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}. \quad (3.6)$$

Tomando o conjunto completo de autofunções de \hat{H}_e , podemos expandir a função de estado total do sistema como

$$\Psi_m(\vec{r}; \vec{R}_\alpha) = \sum_m \phi_m(\vec{R}) \psi_m(\vec{r}; \vec{R}_\alpha), \quad (3.7)$$

onde $\phi_m(\vec{R})$ são os coeficientes da expansão.

Usando o fato de m_e/M_α ser muito pequeno para desprezar termos desta ordem [23], podemos escrever que:

$$\left\{ \hat{T}_n(\vec{R}_\alpha) + \hat{V}_{n-n}(\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta) + \varepsilon_l(\vec{R}_\alpha) \right\} \phi_l(\vec{R}_\alpha) = E_m \phi_l(\vec{R}_\alpha). \quad (3.8)$$

Então, a resolução da equação para os núcleos pode ser encontrada utilizando equações clássicas

de movimento ou procedimentos numéricos de minimização de funções de várias variáveis através de um potencial efetivo $V_{ef}(\vec{R}_\alpha)$:

$$V_{ef}(\vec{R}_\alpha) = V_{n-n}(\vec{R}_\alpha) + \varepsilon_l(\vec{R}_\alpha). \quad (3.9)$$

A energia eletrônica $\varepsilon_l(\vec{R}_\alpha)$ é encontrada resolvendo a equação de Schrödinger para a parte eletrônica $\hat{H}_e \psi_m = \varepsilon_m \psi_m$. Lembrando da 3.4, temos

$$\begin{aligned} & \left\{ \hat{T}_e(\vec{r}_i) + \hat{V}_{e-n}(\vec{r}, \vec{R}_\alpha) + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right\} \psi_m = \varepsilon_m \psi_m \\ & \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \sum_{i \leq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\} \psi_m = \varepsilon_m \psi_m \\ & \left\{ \sum_{i=1}^N \hat{h}(\vec{r}_i) + \sum_{i \neq j}^N \hat{V}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right\} \psi_m = \varepsilon_m \psi_m \end{aligned}$$

tal que

$$\begin{aligned} \hat{h}(\vec{r}_i) &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^n \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \\ \hat{V}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \end{aligned}$$

Os termos $\hat{h}(\vec{r}_i)$ e $\hat{V}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ são operadores que representam, respectivamente, a energia cinética de um elétron e o potencial iônico o qual está submetido e a interação entre os elétrons.

Apesar da aproximação de Born-Oppenheimer introduzir algumas simplificações no cálculo do hamiltoniano, tal ferramenta, ainda não permite calcular exatamente o efeito desse operador ($\hat{V}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$) em um sistema de muitos corpos. Uma ferramenta alternativa foi desenvolvida para resolver esse problema sendo conhecida como *Teoria do Funcional da Densidade* (DFT), a qual trabalha com a densidade eletrônica e não com a função de onda, como veremos a seguir.

3.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A *Teoria do Funcional da Densidade* (DFT) é o método mais usado hoje para cálculos de estrutura eletrônica, pois oferece uma maneira de mapear sistematicamente o problema de muitos corpos em um problema de um único corpo.

3.3 Teorema de Hohenberg-Kohn

A Teoria do Funcional da Densidade está fundamentada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn [24], são

Teorema 1: Para um sistema de partículas interagentes em um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, o potencial $V_{ext}(\vec{r})$ é determinado unicamente pela densidade do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$.

A prova desse teorema pode ser feita por contradição. Consideremos dois potenciais externos diferentes $V_{ext}(\vec{r})$ e $V'_{ext}(\vec{r})$ caracterizados, respectivamente, pelos hamiltonianos $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ e $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}'$ (energia cinética + potencial elétron-elétron + energia potencial externa), que levam a diferentes funções de onda do estado fundamental, ψ e ψ' . Imaginemos então que, a densidade do estado fundamental é a mesma para os dois potenciais $\rho_0(\vec{r})$. Para caso não degenerado, temos

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle \quad (3.10)$$

Rescrevendo o último termo

$$\begin{aligned} \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle &= \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle \\ &= E' + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle \end{aligned} \quad (3.11)$$

Uma vez que a única diferença entre os hamiltonianos é devida ao potencial externo, pois o termo \hat{T} e \hat{U} aplica-se universalmente à todos os sistemas eletrônicos ($\langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \psi' \rangle$). Logo,

$$\langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle = \int dr^3 [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] \rho(\vec{r}) \quad (3.12)$$

Substituindo a equação 3.12 na equação 3.11, temos

$$\langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = E' + \int dr^3 [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] \rho(\vec{r}) \quad (3.13)$$

tal que

$$E < E' + \int dr^3 [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] \rho(\vec{r}). \quad (3.14)$$

De forma análoga podemos afirmar sobre $E' = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle$,

$$E' < E + \int dr^3 [V'_{ext}(\vec{r}) - V_{ext}(\vec{r})] \rho(\vec{r}). \quad (3.15)$$

Adicionando as duas últimas equações, obtemos

$$E + E' < E' + E. \quad (3.16)$$

Notemos que esse resultado é contraditório. Para nos livrar dessa contradição é necessário que consideremos que a unicidade de $\rho_0(\vec{r})$ exige que $\psi = \psi'$. Portanto, o primeiro teorema nos diz que a densidade $\rho_0(\vec{r})$ do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda do estado do sistema e que o potencial externo é determinado de maneira unívoca pela densidade, a menos de uma constante aditiva.

Teorema 2: A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(\vec{r})$ exata.

Para exemplificar este teorema consideremos uma densidade $\rho(\vec{r})$ diferente da do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$, que provém de uma função de onda ψ que não é do estado fundamental e portanto $E[\rho]$ será maior que a energia do estado fundamental, isto é, $\rho \neq \rho_0 \Rightarrow \psi \neq \psi_0$, então, $E > E_0$.

Como o segundo teorema expressa que $E[\rho]$ é um funcional da densidade $\rho(\vec{r})$, no qual o valor mínimo é obtido por meio da densidade eletrônica do estado fundamental.

Escrevendo a energia $E[\rho]$ por

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle. \quad (3.17)$$

Escrevendo a equação 3.17 na forma

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (3.18)$$

ou

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \quad (3.19)$$

onde $F[\rho]$ é um funcional universal válido para qualquer sistema, independe de qual seja o potencial externo, e o último termo, $\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$, é um termo que só depende do sistema. Analogamente, tem-se

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle. \quad (3.20)$$

Tendo que ρ_0 determina a densidade do estado fundamental, ψ_0 , e ρ determina ψ . Para que possamos aplicar o teorema variacional devemos assumir que as densidades ρ_0 e ρ são determinadas por um potencial externo, fisicamente realizável, isto é, elas são n-representáveis, (através da quadratura da densidade eletrônica) logo

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (3.21)$$

Uma definição alternativa para o segundo teorema foi desenvolvida por Levy e Lieb [25] baseada em dois passos. A partir do processo de minimização de uma expressão geral para a energia em termos da função de onda de muitos corpos ψ com respeito a todas as variáveis dessa função, encontrando,

assim, o estado fundamental. De modo que considera-se a energia para as quais a funções de onda para muitos corpos ψ tenham a mesma densidade $\rho(\vec{r})$.

3.4 Equações Kohn-Sham

Partindo do fato de que as interações de Coulomb são de longo alcance, é importante separar o funcional universal $F[\rho]$ da parte clássica coulombiana,

$$F[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + G[\rho], \quad (3.22)$$

sendo a energia $E[\rho]$ dado por

$$E[\rho] = \int d^3r v(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + G[\rho], \quad (3.23)$$

onde $G[\rho]$ é um funcional universal, pois não depende especificamente de um problema particular.

A forma do funcional $G[\rho]$ foi apresentada pela primeira em 1965 por Kohn e Sham [26]. Eles apresentaram uma estratégia para o cálculo de estrutura eletrônica de sistemas de muitos corpos usando $E[\rho]$, tornando o formalismo da DFT desenvolvido por Hohenberg e Kohn mais prático. Nesse formalismo, Kohn e Sham propuseram uma aproximação para $G[\rho]$ que contém a maior parte dos efeitos de *exchange* e correlação. Tal que a forma é,

$$G[\rho] = T_0[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (3.24)$$

na qual $T_0[\rho]$ é a energia cinética de um sistema não-interagente com densidade $\rho(\vec{r})$ e $E_{xc}[\rho]$ contém as energias de *exchange* e correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(\vec{r})$. De modo que não é simples a determinação de uma expressão para o E_{xc} .

Então, como não conhecemos uma forma exata para $E_{xc}[\rho]$, uma expressão para este termo é dada por aproximação,

$$E_{xc}[\rho] = \int d^3r \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho], \quad (3.25)$$

onde ϵ_{xc} é a energia de *exchange*-correlação por elétron de um gás homogêneo de densidade $\rho = \rho(\vec{r})$. Essa é a essência da aproximação LDA (*Local Density Approximation*).

Assim, temos

$$E[\rho] = \int d^3r v(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + T_0[\rho] + \int d^3r \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho]. \quad (3.26)$$

Tomando a variação de $E[\rho]$, com o vínculo que o número total de partícula seja fixo, segundo o teorema variacional, obtemos

$$\int \rho(\vec{r}) d^3 r = N. \quad (3.27)$$

Da condição de extremo incluindo o vínculo 3.27, isto é,

$$\delta(E[\rho] - \mu[\int \rho(\vec{r}) d^3 r - N]) = 0. \quad (3.28)$$

Sendo μ , o multiplicador de Lagrange deste problema de minimização, obtemos

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T_0}{\delta\rho} + v(\vec{r}) + \int d^3 r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}[\rho] - \mu \right\} d^3 r = 0, \quad (3.29)$$

onde o termo v_{xc} é o potencial de *exchange*-correlação, dado por

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho}. \quad (3.30)$$

Podemos escrever a densidade de carga como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.31)$$

e tomando

$$T_0[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3 r \quad (3.32)$$

Os físicos Kohn e Sham propuseram a solução da equação 3.29 que satisfazem 3.27 e 3.31 resolvendo a equação de Schrödinger de uma única partícula, conhecida como equação de Kohn-Sham,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}[\rho]\right)\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}), \quad (3.33)$$

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

$$v^{KS} = v(\vec{r}) + \int d^3 r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}(\rho). \quad (3.34)$$

Devemos observar que o $v^{KS}[\rho]$ depende da densidade ρ que dependerá do potencial efetivo de Kohn-Sham. Dessa forma, a solução para equação 3.33 deve ser obtida através de um cálculo autoconsistente, isto é, escolhe-se uma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, encontra o potencial efetivo de Kohn-Sham, resolve-se a equação de Kohn-Sham, encontra-se um conjunto de novas funções que serão comparadas ao termo de entrada da densidade e caso haja uma convergência, o processo finda,

e calcula-se então os observáveis físicos. Caso contrário, o valor encontrado será o ponto de partida para um novo cálculo até que ocorra a convergência. (Ver figura (3.1)).

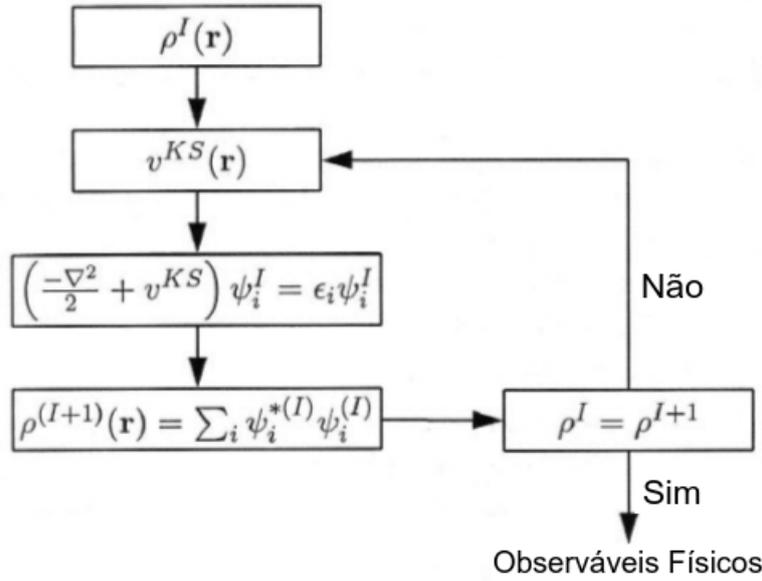


Figura 3.1: Ciclo de autoconsistência [3].

3.5 Aproximações para o termo de *exchange*-correlação $E_{xc}[\rho]$

Vimos que, se o funcional universal $E_{xc}[\rho]$ for conhecido, os valores exatos da energia do estado fundamental e da densidade, para o problema de sistemas de muitos corpos poderia ser encontrada resolvendo as equações de Kohn-Sham para partículas independentes. Diante disso, diversas aproximações foram feitas para determinar valores para o termo *exchange*-correlação e implementadas na DFT para solucionar o problemas de muitos corpos. Nesse trabalho, destacaremos duas dessas aproximações, a saber, a aproximação LDA (*Local Density Approximation*) e a Aproximação GGA (*Generalized Gradient Approximation*).

Na aproximação LDA, para o termo *exchange*-correlação, supõe-se que a densidade $\rho(\vec{r})$ varia suavemente nas proximidades de \vec{r} . Nesse caso, a energia de $E_{xc}[\rho]$ que é a integral sobre todo o espaço é assumida ser igual a energia de *exchange*-correlação de um gás de elétrons homogêneo com mesma densidade. Esta aproximação é escrita como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3r \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})), \quad (3.35)$$

onde $\epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}))$ é a energia de *exchange*-correlação para cada elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(\vec{r})$.

A equação 3.35 pode ser reescrita em função da soma dos termos da energia de *exchange*-

correlação $\epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) = \epsilon_x^{hom} + \epsilon_c^{hom}$, isto é,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3r \rho(\vec{r}) \{ \epsilon_x^{hom} + \epsilon_c^{hom} \}, \quad (3.36)$$

na qual ϵ_x^{hom} é o termo de *exchange* e o termo ϵ_c^{hom} representa a energia de correlação de um gás de elétrons homogêneo é complexo e não pode ser determinado exatamente.

No entanto, a aproximação GGA é usada para sistemas nos quais a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ é não-homogênea. Nesse caso, aproximação local não é mais uma boa aproximação. Nessa nova abordagem, a energia está em função da densidade $\rho(\vec{r})$ e do gradiente da densidade $\nabla\rho(\vec{r})$. A energia de *exchange*-correlação através do GGA é dada por:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3r \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]. \quad (3.37)$$

Devido a arbitrariedade do módulo do gradiente, existem várias propostas de parametrização para esta aproximação, a mais popular é a desenvolvida por Perdew, Burke e Ernzerhof (GGA-PBE) [27] a qual descreve sistemas como grandes variações na densidade eletrônica levando a excelentes resultados.

Vale ressaltar que não há somente estas duas propostas de aproximação para o termo de *exchange*-correlação. Como é um termo tão importante vários outros métodos foram desenvolvidos, mas enfatizamos estes porque são os mais utilizados. Nessa dissertação foi usado a aproximação GGA-PBE.

3.6 Aproximação do Pseudopotencial

A aproximação do pseudopotencial consiste, basicamente, na substituição de um forte potencial de Coulomb na imediações do núcleo e os efeitos do elétrons ligados formemente ao núcleo (elétrons de caroço) por um potencial iônico efetivo sobre os elétrons de valência. Elétrons de caroço são aqueles que estão em níveis energéticos mais baixos nos átomos, estando mais fortemente presos aos núcleos e possuindo assim estados mais localizados. Enquanto, elétrons de valência são aqueles que estão em níveis energéticos mais altos e menos presos aos núcleos. Os elétrons de valência são aqueles que efetivamente participam das ligações químicas.

Há na literatura dois modelos de pseudopotenciais que se destacam: um semi-empírico, que baseia-se no uso de parâmetros experimentais e outro chamado de pseudopotencial *ab initio*, que é construído a partir da equação de Schrödinger para o átomo isolado e, atualmente, são mais utilizados no meio científico. O advento dos pseudopotenciais de norma conservada forneceu uma maneira simples de construir tais potenciais e com cálculos precisos. O ponto de partida para a definição de potenciais de norma conservada para um "bom" pseudopotencial *ab initio* são as seguintes condições dada por Hamann, Schluter, e Chiang (HSC) [28]:

1. Autovalores da pseudofunção e da função real (*all-electron*) de valência concordam com a escolha para uma dada configuração atômica;
2. A função atômica real e a pseudo concordam a partir do raio de caroço r_c ;
3. A integrais de 0 a r_c da função real e da pseudo concordam para cada estado de valência (conservação da norma);
4. As derivadas logarítmicas das duas funções juntamente com suas primeiras derivadas de energia concordam em r_c (continuidade).

As condições 1 e 2 nos diz que o pseudopotencial norma conservada iguala o potencial atômico fora da "região central" de raio r_c , porque o potencial é unicamente determinado pela função de onda e, a energia ε não necessita ser um autovalor. As propriedades 3 e 4 são fundamentais para otimização da transferabilidade destes pseudopotenciais para os mais diversos ambientes químicos, pois a pseudocarga contida na região de 0 a r_c é tratada como um objeto físico real, fundamental para descrever o potencial externo sentido pelos elétrons de valência e pelos outros átomos envolvidos no sistema.

Segundo o esquema HSC chamaremos $V(r)$ e $u_l(r)$, respectivamente, de potencial e pseudofunção de valência. Fazendo uso da equação radial de Kohn-Sham, temos:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right\} ru_l(r) = \varepsilon_l ru_l(r), \quad (3.38)$$

onde ε_l é o autovalor da energia de valência com número quântico orbital l .

Tomando um pseudopotencial que a atende as quatro condições, tal é denominado pseudopotencial de norma conservada, que designaremos por V_{1l}^{PS} . O pseudopotencial é adaptado de tal forma que seja igual ao potencia real além de r_c , produzindo uma pseudofunção de onda tal que:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_{1l}^{PS}(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right\} ru_{1l}^{PS}(r) = \varepsilon_{1l} ru_{1l}^{PS}(r). \quad (3.39)$$

Assim, ε_{1l} torna-se igual ao autovalor ε_l . Se os potenciais são iguais e as condições de contorno são equivalentes para a região $r \geq r_c$, temos que as funções u_{1l}^{PS} e u_l são iguais além de r_c a menos de uma constante c_l multiplicativa, ou seja,

$$c_l u_{1l}^{PS}(r) = u_l. \quad (3.40)$$

Para satisfazer as condições 2 e 4 através da conservação da norma, devemos modificar u_{1l}^{PS} para u_{2l}^{PS} de forma que

$$u_{2l}^{PS} = c_l u_{1l}^{PS}(r) + \delta_l f_l(r/r_{lc}), \quad (3.41)$$

onde f_l é escolhida para entrar em acordo resultados de transferabilidade. Para garantir a normalização de u_{2l}^{PS} a função f_l deve ser limitada a $r > r_{lc}$, tal que:

$$c_l^2 \int_0^\infty dr [u_{1l}^{PS}(r) + \delta_l f_l(r/r_{lc})]^2 = 1. \quad (3.42)$$

Na Equação 3.41, o termo δ_l é a menor solução da Equação 3.42 que garante a normalização. O pseudopotencial final $V_{2l}^{PS}(r)$ é então produzido pela pseudofunção $u_{2l}^{PS}(r)$ invertendo a equação de Schrödinger. Para formar o pseudopotencial para o caso iônico, a pseudo-densidade de carga de valência é encontrada com o uso das funções $u_{2l}^{PS}(r)$ na mesma configuração como no átomo original. Então, as interações de Coulomb e de *exchange*-correlação devido a esta densidade são subtraídas para cada $V_{2l}^{PS}(r)$.

O trabalho do HSC foi implementado, dentre outros, por Kerker [29] e por Troullier-Martins [30]. Kerker propôs modificações na pseudofunção de onda e não diretamente no pseudopotencial. O resultado obtido pelas restrições impostas na função para que satisfazer as condições de HSC para que o método possa ser aplicado pode ser visto na Figura 3.2.

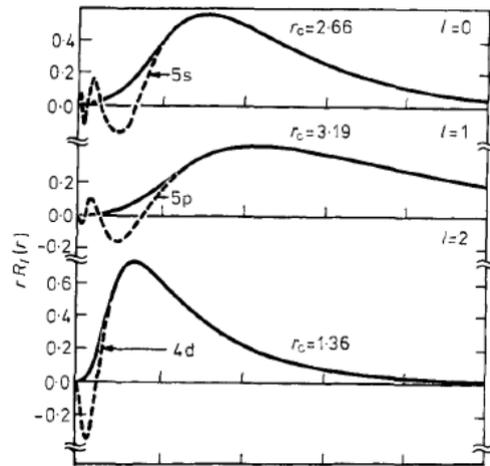


Figura 3.2: Pseudofunção de onda (linha cheias) e função de onda real (linha pontilhada) para o átomo de Molibidênio encontrada por Kerker. Observa-se que além do raio de corte a pseudofunção concorda fielmente com a função real. Adaptado da ref. [29].

A pseudofunção é escolhida para substituir a função real ("*all-eletron*") na região de caroço ($r < r_c$), porque para representar essa região seriam necessárias muitas funções complicadas de serem computadas, por isso, a pseudo é suave para $r < r_c$, mas concorda fielmente com a função real para além de r_c (ver Figura 3.2).

Troullier e Martins se basearam nos pseudopotenciais desenvolvidos por Kerker e fizeram uma implementação no polinômio utilizado por Kerker. Isso levou a pseudopotenciais que se mostraram muitos mais eficientes e de rápida convergência quando comparado com outros (ver Figura 3.3). Esses pseudopotenciais estão implementados no SIESTA, que foi usado nesse trabalho.

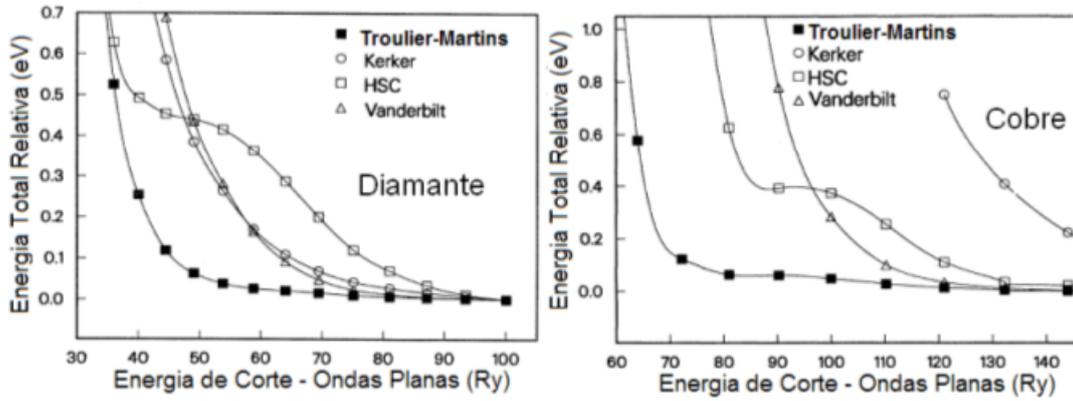


Figura 3.3: Convergência da Energia Total com ondas planas (Diamante e Cobre(FCC)) para os pseudopotenciais de Troullier-Martins comparados com os de Kerker, Hamann (HSC) e Vanderbilt. Adaptado da ref. [30].

3.7 Código SIESTA

O código SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) realiza cálculos *ab initio* de energia total, sendo um dos códigos mais utilizados atualmente em processo de otimização e cálculo de estrutura eletrônica. Nele usa-se pseudopotencial não-local de norma conservada e as aproximações para o termo de *exchange* e correlação (LDA ou GGA).

O pseudopotencial pode ser separado numa parte local e outra não-local como proposto por Kleinman e Bylander (KB) [31]. Assim, o Hamiltoniano de um elétron de Kohn-Sham pode ser escrito na forma

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I V_I^{local}(r) + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + V^{hartree} + V^{xc}(r), \quad (3.43)$$

onde I representa o índice atômico, \hat{T} é o operador energia cinética, $V_I^{local}(r)$ e \hat{V}_I^{KB} são, respectivamente os potenciais locais e não locais do pseudopotencial do átomo. $V^{hartree}$ e $V^{xc}(r)$ são os potenciais de de Hartree e de *exchange* e correlação.

O termo local do pseudopotencial é de longo alcance, assim como, os potenciais de de Hartree e de *exchange*-correlação. Para eliminar o termo $V_I^{local}(r)$, o SIESTA realiza algumas manipulações, acrescentando um potencial V_I^{atom} , criado por uma distribuição de densidade de carga atômica $\rho_I^{atom} = \sum_I \rho_I^{atom}$, construída a partir do preenchimento das funções de base de maneira adequada. Definindo $V_{NA}(r) = V_I^{local}(r) + V_I^{atom}(r)$, correspondendo a potencial de átomo neutro e $\delta V^H(r) = V^{hartree}(r) - V_I^{atom}(r)$ e substituindo na 3.44, obtemos o hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I V_{NA}(r) + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + \delta V^H(r) + V^{xc}(r), \quad (3.44)$$

na qual $\delta V^H(r)$ é o potencial eletrostático gerado por uma diferença de densidade $\delta\rho(r)$ entre a densidade autoconsistente $\rho(r)$ e ρ_I^{atom} . Os elementos de matriz dos dois primeiros termos envolvem somente integrais de dois centros atômicos, que são calculados no espaço recíproco. Os demais elementos são calculados no espaço real.

O uso de pseudopotenciais, dentro do SIESTA, impõe a utilização de orbitais de base adaptados a ele. São usados orbitais atômicos numéricos (*Numerical Atomic Orbitals*-NAOs), que são obtidos das soluções numéricas via DFT de um átomo isolado com o pseudopotencial e com a mesma aproximação para sólidos e moléculas. Dentro do conjunto de base adotado pelo código SIESTA as mais usadas são: *single- ζ* (SZ), *double- ζ* (DZ) e as *multiple- ζ* (MZ). Entretanto, a base usada nesse trabalho é a DZP obtida da adição de orbitais de polarização (P), que correspondem a um momento angular superior que garante flexibilidade aos orbitais de valência quando estes formam ligação química, à base *double- ζ* (DZ).

Quanto ao processo de otimização do movimento clássico dos núcleos iônicos o mesmo deve ser feito através de métodos de relaxamento estrutural que, no nosso caso, é feito através da técnica de gradiente conjugado (*Conjugate Gradients*-GG). Para permitir a utilização de relaxamento de estrutura e dinâmica molecular, as forças sobre cada átomo e os tensores de stress são calculados utilizando o teorema de Hellman-Feynman [3] aplicado à DFT.

O SIESTA, assim como outros códigos de estrutura eletrônica, trabalha com sistemas periódicos. A condição de contorno das soluções para um potencial periódico exige que a função de onda obedeça ao Teorema de Bloch [32] dado por:

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi(\vec{r}), \quad (3.45)$$

onde \vec{R} vetor posição na rede Bravais.

Aplicando esta função na equação de Schrödinger obtemos um conjunto de autovalores, que são os níveis eletrônicos especificado por $\varepsilon_n(\vec{k})$. Esse conjunto de autovalores dependentes de k é chamado de banda de energia. A partir da estrutura de bandas podemos calcular a densidade de estados eletrônicos (DOS):

$$g(\varepsilon) = \sum_n g_n(\varepsilon), \quad (3.46)$$

na qual

$$g_n(\varepsilon) = 1/4\pi^2 \int d\vec{k} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(\vec{k})), \quad (3.47)$$

é a DOS proveniente da enésima banda.

4 Resultados e Discussão

As estruturas dos nanotubos os quais confinamos as moléculas de bromo apresentam o mesmo comprimento L ao longo da direção periódica, isto é, na direção do vetor translacional \vec{T} . A célula unitária foi quadruplicada ao longo do vetor \vec{T} ($L = 4W_{cell} = 17.04\text{\AA}$), conforme a Figura 4.1a. Tal comprimento foi mantido fixo e é suficientemente grande para manter as moléculas isoladas (sem interação com suas imagens periódicas) no interior do nanotubo.

A molécula de Br_2 isolada apresenta uma distância de $0,234nm$. A estrutura Br_3 é simétrica com distância $Br - Br$ aproximadamente $0,252nm$. O Br_5 apresenta uma assimetria de tal forma que as distâncias $Br - Br$ são, respectivamente $0,242nm$ e $0,268nm$ (ver Tabela 4.1). As moléculas de bromo foram encapsuladas pelos nanotubos *zigzag* $(10,0)$, $(9,0)$, $(8,0)$ e $(7,0)$. Efeitos de confinamento e de borda devem ser fundamentais para tais tubos, pois mesmo com pequenas deformações há um maior acoplamento entre os orbitais π dos nanotubos e os orbitais do bromo.

Inicialmente fizemos uma análise energética e estrutural dos sistemas sem deformação. Analisamos a energia de formação E_F para as estruturas não-deformadas definida como $E = (1/n)[E_{tot}(Br_n/CNT) - E_{tot}(CNT) - (n/2)E_{tot}(Br_2)]$, onde n é o número de átomos de bromo [19]. Esse cálculo, como pode ser visto Tabela 4.1, mostra que as estruturas Br_3 e Br_5 são energeticamente mais favoráveis quando confinadas no interior dos nanotubos. A Tabela 4.1 mostra também as distâncias $Br - Br$ para as moléculas quando isoladas e encapsulada pelos tubos, bem como a transferência de carga por molécula a qual convencionamos o sinal negativo para carga cedida à molécula, o *gap* e o diâmetro inicial D_0 dos nanotubos isolados.

Observamos que, como resultado do encapsulamento das moléculas e da acentuada transferência de carga, as distâncias $Br - Br$ são modificadas/aumentadas significativamente. Interessante notar também que a molécula Br_3 apresenta um decréscimo constante em relação ao nível de confinamento.

Com a molécula confinada, deformamos a seção transversal do nanotubo, simulando a aplicação de uma pressão uniaxial (4.1a). A estrutura foi deformada uniaxialmente até um nível crítico, estado no qual, quando relaxada, as moléculas de bromo transformaram-se em cadeias de átomos isolados cuja distância $Br - Br$ usada para caracterizar a dissociação da molécula foi maior que $3,0\text{\AA}$. Definimos Δ como a deformação uniaxial através da relação: $\Delta = 1 - \frac{D}{D_0}$, na qual D_0 e D são os diâmetros, respectivamente, do nanotubo sem deformação e diâmetro do nanotubo deformado. A variação de D

Tabela 4.1: Valores para as estruturas não-deformadas: Energia de Formação (E_F), Distância Br-Br (nm), Transferência de Carga por Molécula (e^-/mol) e Gap (eV) para os Nanotubos Isolados.

Energia de Formação (E_F)	Nanotubo	(10,0)	(9,0)	(8,0)	(7,0)
	Br_2	-0,14	-0,26	+0,14	+1,53
	Br_3	-0,49	-0,61	-0,12	+1,29
	Br_5	-0,47	-0,48	+0,04	+1,58

Distância Br-Br (nm)					
	Isolado	(10,0)	(9,0)	(8,0)	(7,0)
Br_2	0,234	0,252	0,268	0,243	0,246
Br_3	0,252	0,263	0,261	0,255	0,244
Br_5	0,242/0,268	0,249/0,278	0,251/0,283	0,243/0,295	0,275/0,285

Transferência de Carga por Molécula (e^-/mol)					
	Isolado	(10,0)	(9,0)	(8,0)	(7,0)
Br_2	0,000	-0,271	-0,489	-0,160	-0,353
Br_3	0,000	-0,814	-0,732	-0,666	-0,578
Br_5	0,000	-0,775	-0,800	-0,679	-1,074

Nanotubo Isolado		(10,0)	(9,0)	(8,0)	(7,0)
Gap (eV)		0,59	0,25	0,63	0,09
D_0 (Å)		8,03	7,25	6,46	5,67

para cada otimização estrutural completa foi de 0.2Å ao longo da direção x até ponto de colapso da estrutura molecular encapsulada no nanotubo. A pressão foi induzida fixando uma linha de átomos de carbono para cada nível de deformação Δ . Dessa forma, o processo de convergência das forças sobre cada átomo ($0,03eV/\text{Å}$) não foi aplicado para tais átomos, deixando uma força residual (na direção contrária à “pressão” virtualmente aplicada) que aumenta com o aumento da deformação Δ . As moléculas usadas nesse processo estão representadas na Figura 4.1b, que são Br_2 , Br_3 e Br_5 as quais são ânions mais estáveis de bromo observados experimentalmente [33].

Nesse trabalho, a constante de Poisson não foi levada em consideração. Esta que está associada a deformação transversal (em relação à direção longitudinal de aplicação da carga) de um material homogêneo e isotrópico. Materiais convencionais têm constante de Poisson positiva, ou seja, contraem-se transversalmente quando esticados longitudinalmente e se expandem transversalmente quando comprimidos longitudinalmente. Já aqueles materiais que possuem constante de Poisson negativa (casos muitíssimo especiais) expandem-se transversalmente quando tracionados.

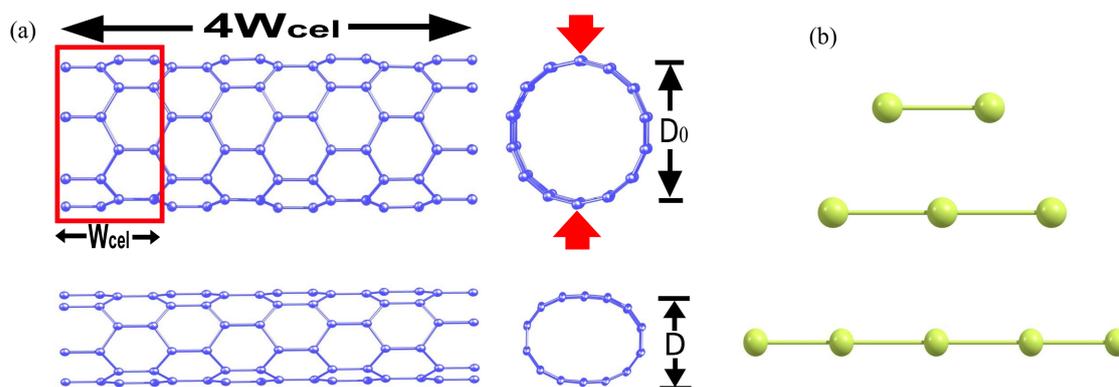


Figura 4.1: (a) Nanotubo puro sem e com deformação e destacado em vermelho a célula unitária cuja a largura é $W_{cel} = 4.26\text{\AA}$ e a D_0 e D são os diâmetros, respectivamente, do nanotubo sem e com deformação. As setas (vermelhas) em (a) indica a direção da deformação. (b) Moléculas de Bromo Br_2 , Br_3 e Br_5 .

4.1 Propriedades Estruturais

4.2 Nanotubo (10,0) com as moléculas Br_2 , Br_3 e Br_5

O nanotubo (10,0), dos que foram estudados nesse trabalho, é o que possui maior diâmetro ($D_0 = 8.03\text{\AA}$). Portanto, esperamos que o mesmo possa suportar uma deformação superior aos demais sem que a molécula de bromo confinada sofra transições abruptas de conformação molecular.

A Figura 4.2a mostra a forma estrutural desse nanotubo não-deformado ($\Delta = 0.0$) com a molécula de Br_2 encapsulada, enquanto a Figura 4.2b mostra o nanotubo com deformação ($\Delta = 0.35$) e a molécula de bromo finalmente dissociada. A Figura 4.2c apresenta o comportamento da molécula de bromo em função da deformação, isto é, mostra-nos como a distância $Br - Br$ muda com a deformação do tubo (10,0). Notamos inicialmente que o aumento da pressão não implica numa alteração imediata no comprimento da ligação entre os átomos da molécula. A partir de $\Delta \approx 0.25$ a distância $Br - Br$ aumenta significativamente com a deformação até a dissociação ($\Delta = 0.35$). A Figura 4.2d mostra a transferência de carga por molécula em função da deformação. Inicialmente, não observamos uma transferência de carga relevante. Tal panorama se modifica para além de $\Delta \approx 0.25$ quando o Br_2 ganha carga do nanotubo levando, assim, ao rompimento da molécula, originando dois átomos isolados de bromo a partir de $\Delta = 0.32$.

A molécula de Br_3 dentro do nanotubo (10,0) apresenta uma conformação linear e simétrica. Entretanto, como veremos a seguir, a simetria da mesma depende do confinamento de cada tubo e do acoplamento entre os orbitais π do carbono e do bromo. A Figura 4.3 mostra como esta molécula reage ao processo de deformação do tubo. As Figuras 4.3a e 4.3b trazem, respectivamente, o nanotubo sem deformação com a molécula confinada e o nanotubo deformado ($\Delta = 0.42$) com a molécula dissociada. Percebe-se que à medida que a estrutura tubular é modificada o comprimento da ligação

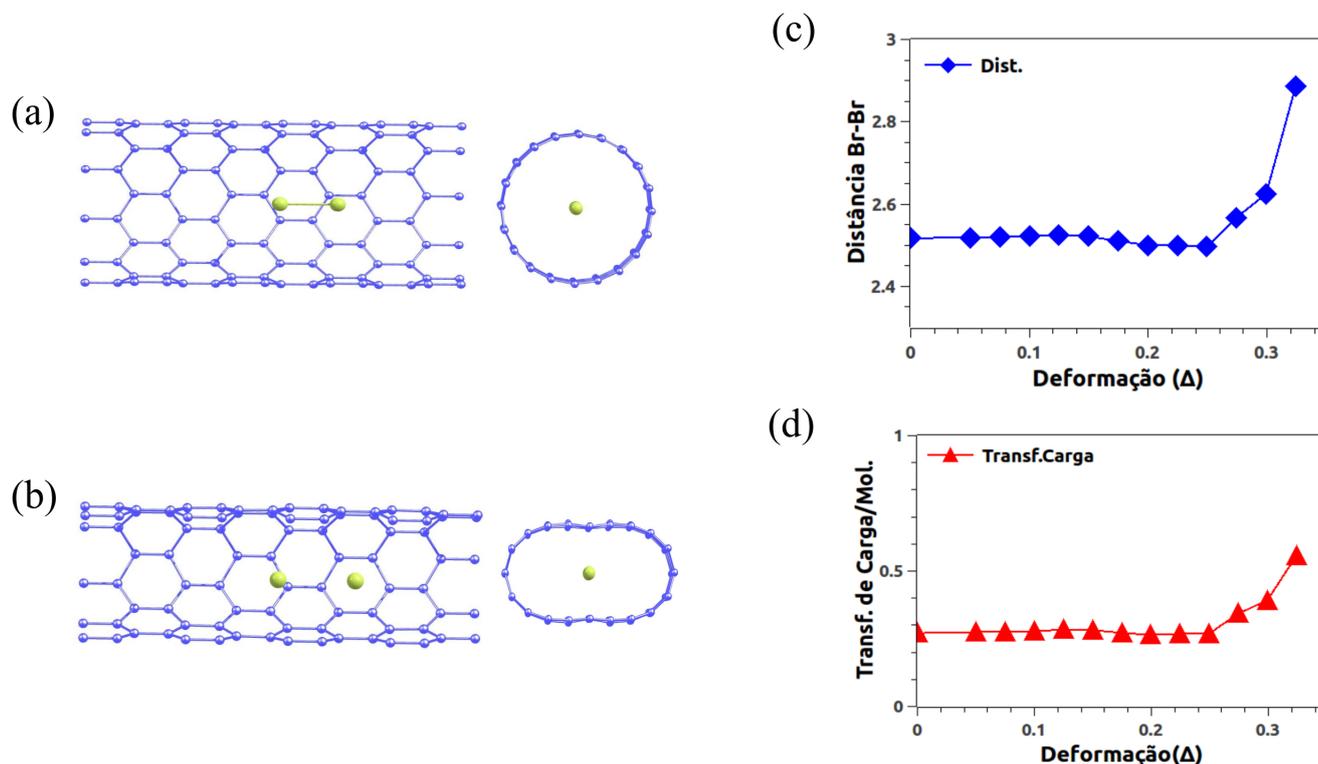


Figura 4.2: (a) Molécula Br_2 dentro do nanotubo (10,0) não-deformado ($\Delta=0.00$). (b) Nanotubo deformado com molécula de bromo dissociada ($\Delta=0.35$). (c) Distância $Br - Br$ em função da deformação Δ . (d) Transferência de carga por molécula e função da deformação Δ .

da molécula está decrescendo, porém acima de $\Delta = 0.35$ ocorre uma inversão acarretando na ruptura molecular (Figura 4.3c). A transferência de carga também decresce com a deformação, isto é, a molécula cede carga para o tubo, entretanto, não há inversão no sentido da transferência, como mostrado no gráfico 4.3d a dissociação. Isso nos leva a indagar sobre o porquê do Br_3 dissociar mesmo sem a molécula ganhar quantidade significativa de carga do nanotubo, que é uma característica particular dessas estruturas polihalogênicas. Uma possível explicação para tal fenômeno baseia-se no fato de que a posição onde os átomos da molécula estão no interior do tubo em relação aos planos de grafeno das paredes opostas dos nanotubos deformado não favorecer a permanência da ligação química.

A Figura 4.4a mostra a molécula Br_5 no nanotubo (10,0) não-deformado. A estrutura da molécula permanece praticamente inalterada até quando deformação é superior a 30%, como vemos na Figura 4.4d da distância $Br - Br$ em função da deformação Δ . Nesse ponto, o comprimento da ligação entre dois átomos em uma das extremidades da molécula cresce consideravelmente dando origem a uma molécula de Br_4 e um átomo isolado, exibindo o comportamento assimétrico do Br_5 dentro do SWNT (10,0).

O gráfico da transferência de carga por molécula em função da deformação (Δ) (Figura 4.4e), indica que a transferência de carga decresce suavemente até $\Delta = 0.30$, em seguida esta sofre uma modificação abrupta, na qual a molécula a ganha carga do nanotubo, justificando a formação do

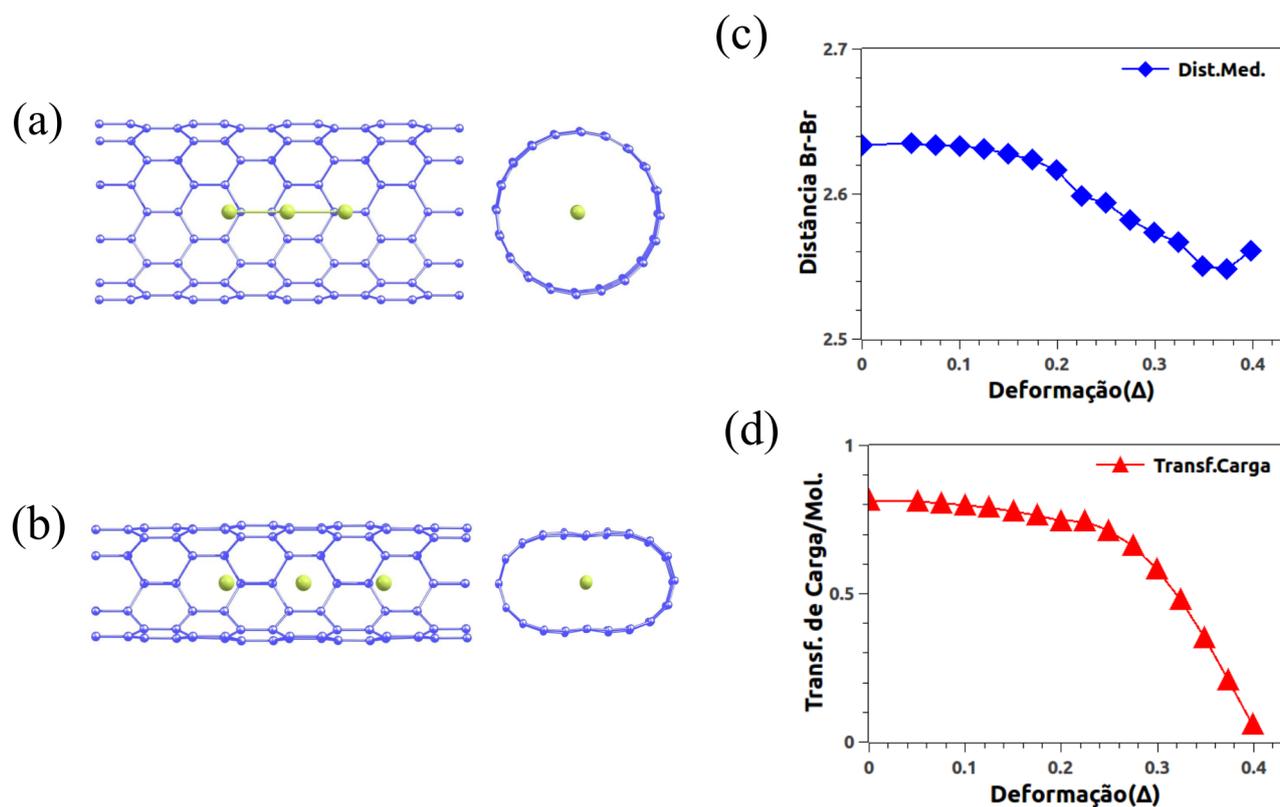


Figura 4.3: (a) Molécula Br_3 dentro do nanotubo (10,0) sem deformação ($\Delta = 0.00$). (b) Nanotubo deformado com molécula de bromo dissociada ($\Delta = 0.42$). (c) Gráfico da distância $Br - Br$ em função da deformação Δ . (d) Transferência de carga por molécula e função da deformação Δ .

$Br_4 - Br$ (Figura 4.4b). A partir de então, a transferência de carga diminui com a deformação tal comportamento continua até quando a molécula dissocia totalmente, originando uma cadeia linear de átomos de bromo confinada no nanotubo com uma deformação superior a 45%, (Figura 4.4c).

4.3 Nanotubo (9,0) com as moléculas Br_2 , Br_3 e Br_5

O nanotubo (9,0) apresenta diâmetro inicial um pouco menor do que o anterior ($D_0 = 7.25\text{Å}$). Certamente este suportará deformações menores até que as moléculas de bromo encapsuladas sofram dissociação. A seguir, analizaremos o comportamento das moléculas Br_2 , Br_3 , Br_5 encapsuladas pelo SWNT (9,0) enquanto o deformamos.

A molécula Br_2 foi confinada inicialmente no nanotubo não-deformado, como mostrado na Figura 4.5a, enquanto a Figura 4.5b mostra o nanotubo no nível crítico de deformação no qual a molécula de Br_2 está dissociada. O gráfico da Figura 4.5c apresenta distância $Br - Br$ em função da deformação Δ . Percebemos que da configuração inicial para o primeiro nível de deformação houve um aumento sutil na distância, mas depois há um significativo decréscimo na das ligações entre os átomos bromo da molécula. Na deformação crítica de 25% a molécula dissocia. O fato do comprimento da ligação $Br - Br$ diminuir está diretamente relacionada, nesse caso, ao fato da molécula de Br_2

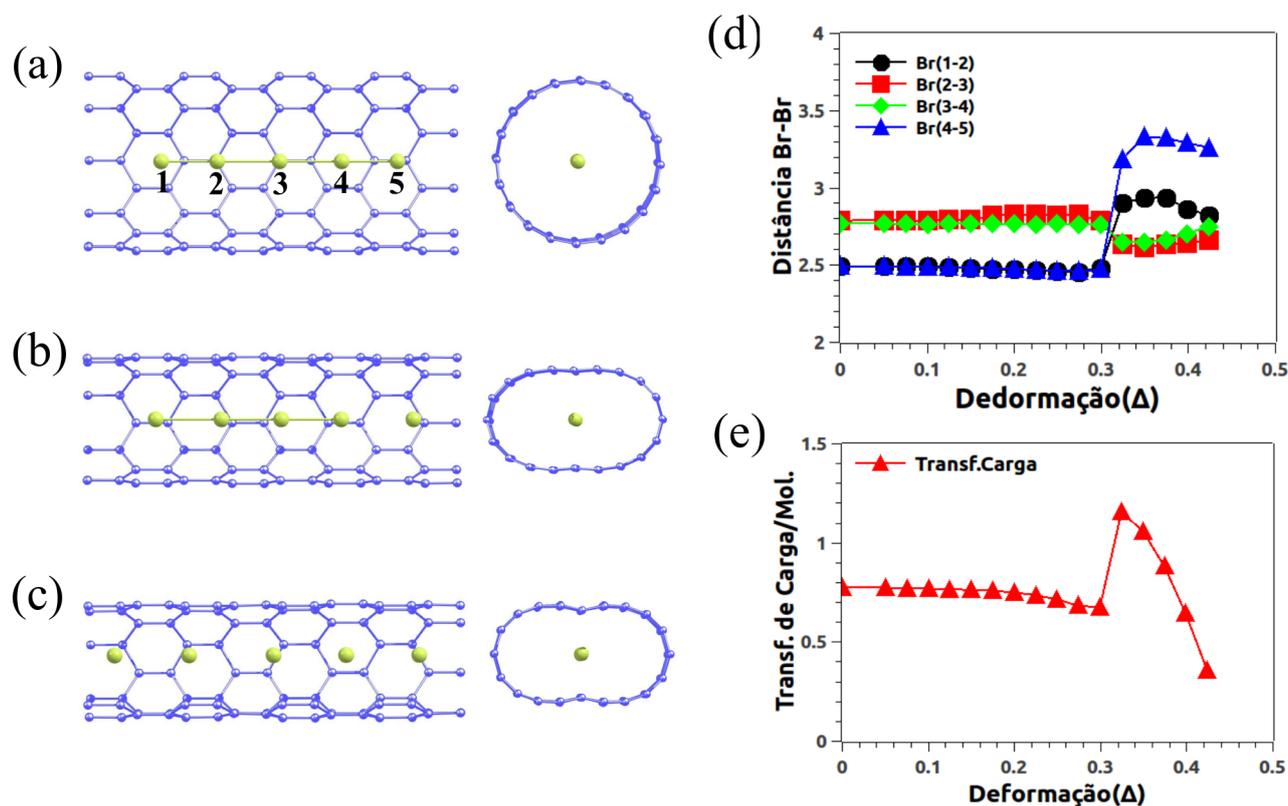


Figura 4.4: (a) Nanotubo (10,0) não-deformado ($\Delta = 0.00$) com molécula Br_5 confinada. (b) Complexo molecular ($Br_4 - Br$) ($\Delta = 0.32$). (c) Molécula de bromo totalmente dissociada dentro nanotubo deformado ($\Delta = 0.45$). (d) Distância $Br - Br$ em função da deformação Δ . (e) Transferência de carga por molécula em função da deformação Δ .

perder carga para o tubo. Esse comportamento é contrário ao observado para o (10,0), mostrando a dependência da estrutura eletrônica do nanotubo para justificar a dissociação. Isso é ilustrado na Figura 4.5d que apresenta o gráfico na transferência de carga por molécula em função da deformação Δ e mostra que a transferência de carga tem um leve crescimento no início e posteriormente decresce. Este decrescimento finda quando o sentido da transferência de carga inverte ocasionando, assim, na dissociação da molécula Br_2 .

A transferência de carga para a molécula está em concordância como o resultado encontrado por Park et al. [19], no entanto a dissociação somente ocorre quando SWNT (9,0) é submetido a uma deformação de $\Delta = 0.25$, isto é, não ocorre espontaneamente como eles sugerem.

O comportamento da molécula Br_3 confinada no nanotubo(9,0) é semelhante ao da molécula Br_2 . No entanto, o Br_3 é mais estável, pois para que ocorra a dissociação foi necessário um nível maior de deformação, ou seja, esta molécula pode suportar uma pressão superior àquela que imprimos ao Br_2 para que as ligações entre os átomos de bromo se rompessem.

As Figuras 4.6a e 4.6b mostram, respectivamente, o Br_3 confinado no tubo antes e após a dissociação. Ao longo do processo de deformação observamos uma diminuição da distância entre os

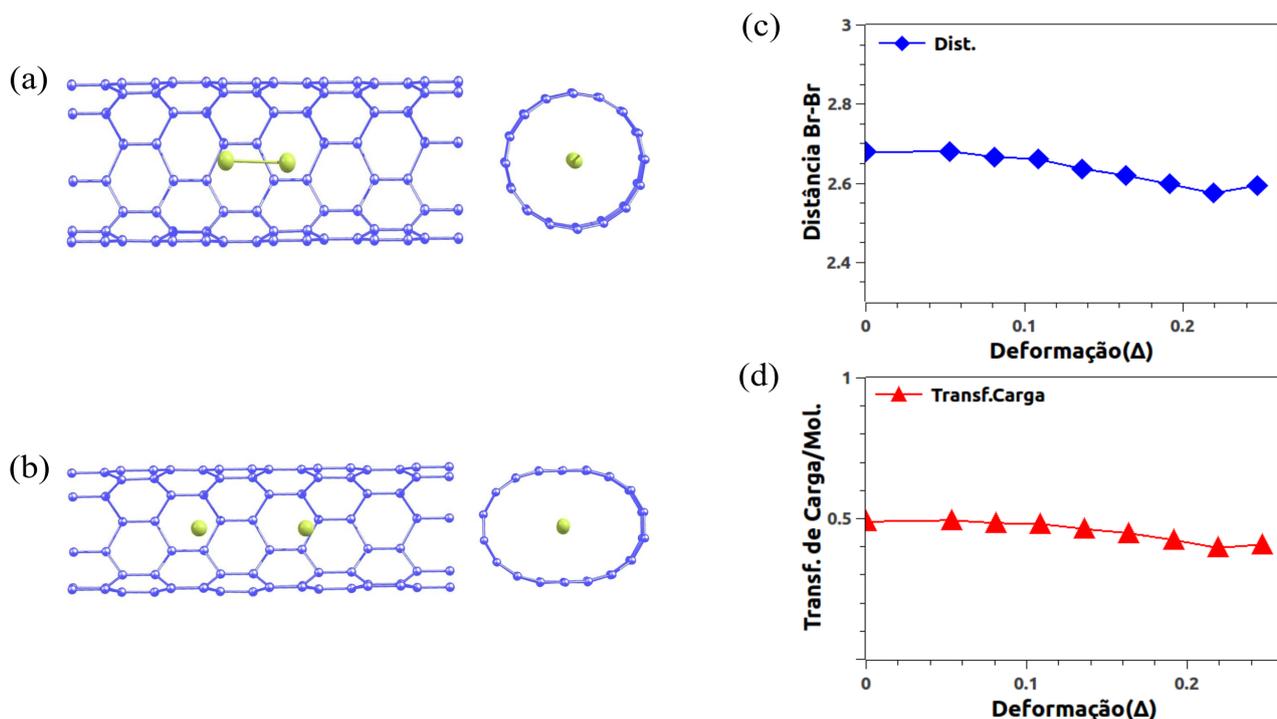


Figura 4.5: (a) Molécula Br_2 confinada no nanotubo (9,0) não-deformado ($\Delta = 0.00$). (b) Átomos de bromo isolado no interior do nanotubo ($\Delta = 0.27$). Os gráficos em (c) e (d) são, respectivamente, a distância $Br - Br$ e transferência de carga ambos em função da deformação Δ .

átomos constituintes da molécula. Esse comportamento está representado no gráfico da Figura 4.6c, distância $Br - Br$ em função da deformação, na qual vemos o decrescimento da distância média entre os átomos da molécula como o aumento da deformação do nanotubo. O gráfico da Figura 4.6d apresenta a transferência de carga por molécula em termos da deformação do nanotubo. Percebemos a diminuição da transferência de carga com o aumento da deformação, o que significa que a molécula cede carga ao nanotubo. Tal comportamento também é semelhante ao observado com o (10,0). Esse processo de perda de carga do Br_3 para o nanotubo muda, de forma repentina, passando, assim, a ganhar carga do nanotubo de modo que os átomos da molécula adquirem carga suficiente para haja a dissociação posterior.

A molécula Br_5 quando encapsulado no nanotubo (9,0), assim como dentro do SWNT (10,0), apresenta um comportamento anômalo ao processo de variação na estrutura molecular. A Figura 4.7a exibe o Br_5 confinada ao nanotubo (9,0) não-deformado. A molécula inicialmente não apresenta mudanças significativas quanto ao comprimento da ligações, como mostra o gráfico 4.7d da distância $Br - Br$ em função da deformação Δ . Quando a deformação atinge um valor de $\Delta = 0.22$ a molécula interage com o nanotubo de tal forma que as distâncias dos átomos de fronteira do Br_5 crescem, enquanto as duas ligações internas decrescem, dando origem a uma molécula Br_3 e dois átomos isolados (4.7b). Essa configuração permanece até $\Delta = 0.39$ onde ocorre dissociação completa da molécula (ver Figura 4.7c). A transferência de carga é apresentada pelo gráfico da Figura 4.7e da

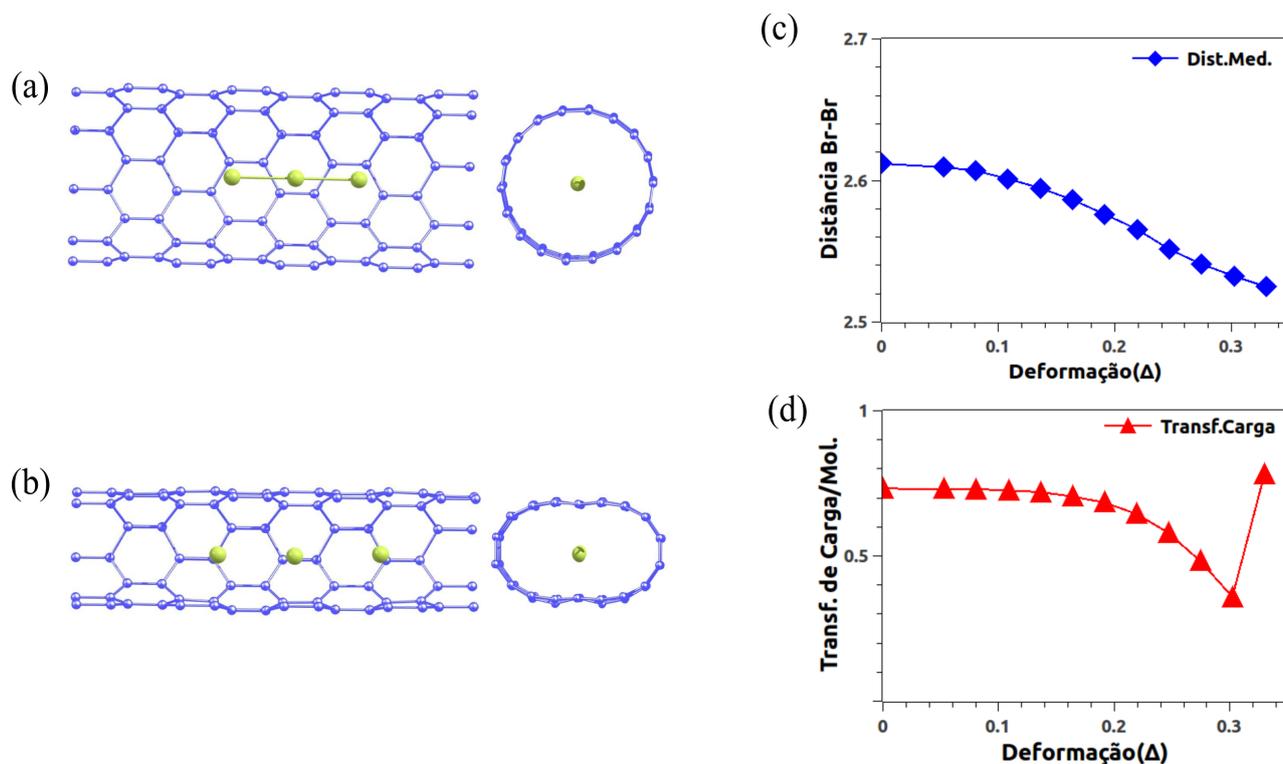


Figura 4.6: (a) Molécula Br_3 confinada no nanotubo (9,0) não-deformado ($\Delta = 0.00$). (b) Molécula de bromo dissociada ($\Delta = 0.33$). (c) Distância média $Br - Br$ em função da deformação Δ . (d) Transferência de carga por molécula em função da deformação Δ .

transferência de carga por molécula em função da deformação Δ . A transferência de carga somente apresenta mudanças relevantes para uma deformação superior 22% onde observamos um aumento na transferência de carga. Portanto, nesse ponto, o tubo cede carga à molécula resultando na formação do Br_3 e dos átomos isolados. Depois disso, a transferência de carga por molécula decresce, mas continua estável até quando todas as ligações se rompem em $\Delta = 0.39$, formando, assim, uma cadeia linear de átomos confinada no nanotubo, ver Figura 4.7c. Interessante notar aqui que, diferentemente do que ocorre com o (10,0), o confinamento do Br_5 no (9,0) dá origem a um complexo $Br - Br_3 - Br$

4.4 Nanotubo (8,0) com as moléculas Br_2 , Br_3 e Br_5

O nanotubo (8,0) possui diâmetro $D_0 = 6.46\text{Å}$ o qual é relativamente menor do que os SWNTs (10,0) e (9,0). Portanto, é esperado que o achatamento suportado pelo SWNT (8,0) seja menor, comparado com estes, até que a molécula encapsulada dissocie.

A Figura 4.8a mostra a molécula de bromo, Br_2 , confinada no nanotubo (8,0) não-deformado, enquanto a Figura 4.8b mostra o Br_2 dissociada. Para esse nanotubo a dissociação da molécula ocorre quando o tubo é submetido a uma deformação de 0,18. A molécula de Br_2 , no que diz respeito ao comprimento da ligação entre os átomos que a constitui, apresentou dois comportamentos. Como

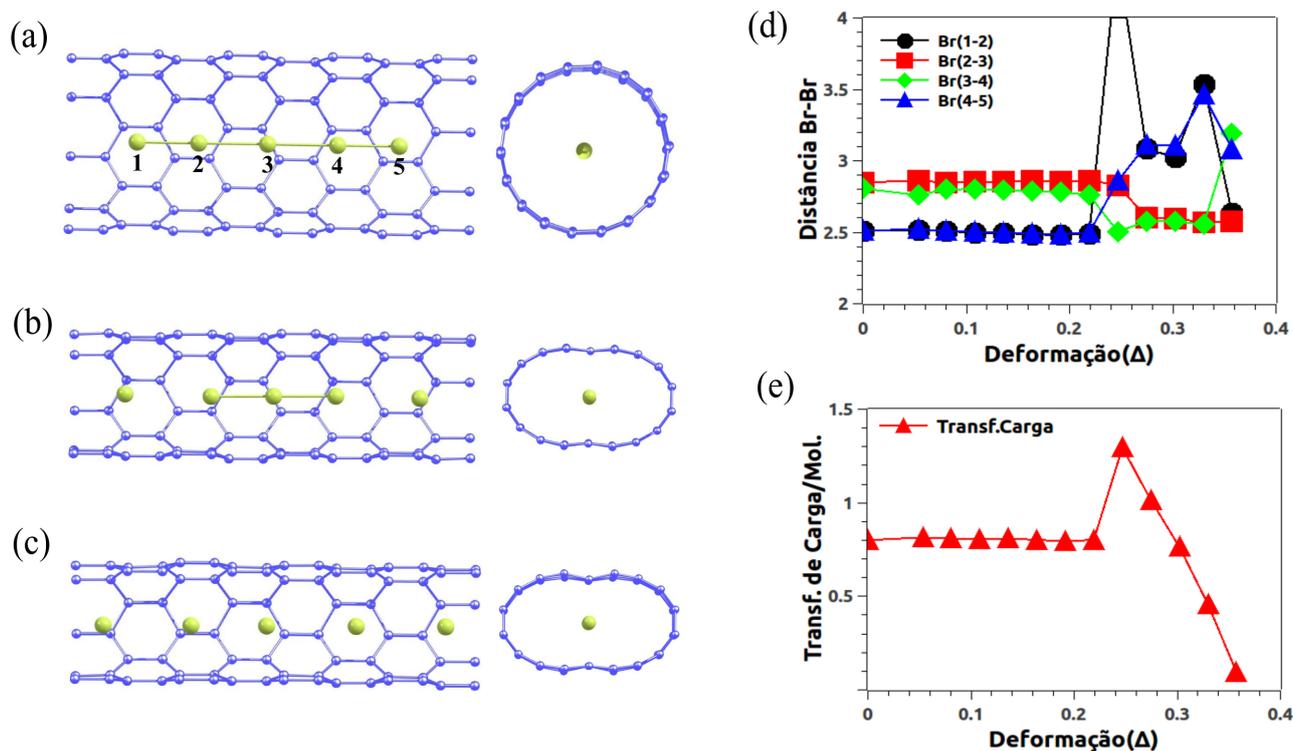


Figura 4.7: (a) Molécula Br_5 confinada no nanotubo (9,0) não-deformado ($\Delta = 0.00$). (b) Complexo molecular ($Br - Br_3 - Br$) ($\Delta = 0.25$). (c) Molécula de bromo totalmente dissociada ($\Delta = 0.39$). (d) Distância $Br - Br$ em função da deformação Δ . (e) Transferência de carga por molécula em função da deformação Δ .

podemos ver no gráfico da Figura 4.8c, até uma deformação de $\Delta = 0.11$ houve uma ligeira diminuição da distância $Br - Br$. Após isso, houve aumento da ligação entre os átomos levando à dissociação da molécula, dando origem aos dois átomos de bromo isolados como mostrado na Figura 4.8b. Na Figura 4.8c, quando a distância $Br - Br$ diminui, há a correlação com a perda de carga da molécula para para o nanotubo. Porém, a partir do nível de deformação $\Delta = 0.11$, o Br_2 começa ganhar carga do tubo. Observamos no gráfico da Figura 4.8d, transferência de carga por molécula em função da deformação Δ , que há um pequeno aumento da transferência de carga, seguida de uma leve queda e por fim um crescimento mais acentuado da transferência de carga para a molécula até nível crítico de deformação $\Delta \approx 0.16$, que acontece a ruptura da ligação entre os átomos de bromo.

Quando confinamos a molécula de Br_3 no nanotubo (8,0) não-deformado (Figura 4.9a) notamos que a distância $Br - Br$ decresce de forma suave à medida que o tubo deformado. O gráfico da Figura 4.9c mostra o comportamento da ligação $Br - Br$ em função da deformação Δ , percebe-se que a distância entre os átomos diminui até $\Delta = 0.28$ ponto em que ocorre o rompimento das ligações, ou seja, o Br_3 perde carga para o tubo e de forma abrupta dissocia 4.9b. Devemos notar que, diferentemente do que encontrado para o Br_2 , não há a correlação direta entre o excesso de carga sobre a molécula e a consequente dissociação. Interessante notar que, o mecanismo de ruptura da molécula Br_3 parece ser diretamente associado ao forte acoplamento com os orbitais π das paredes do nanotubo que se

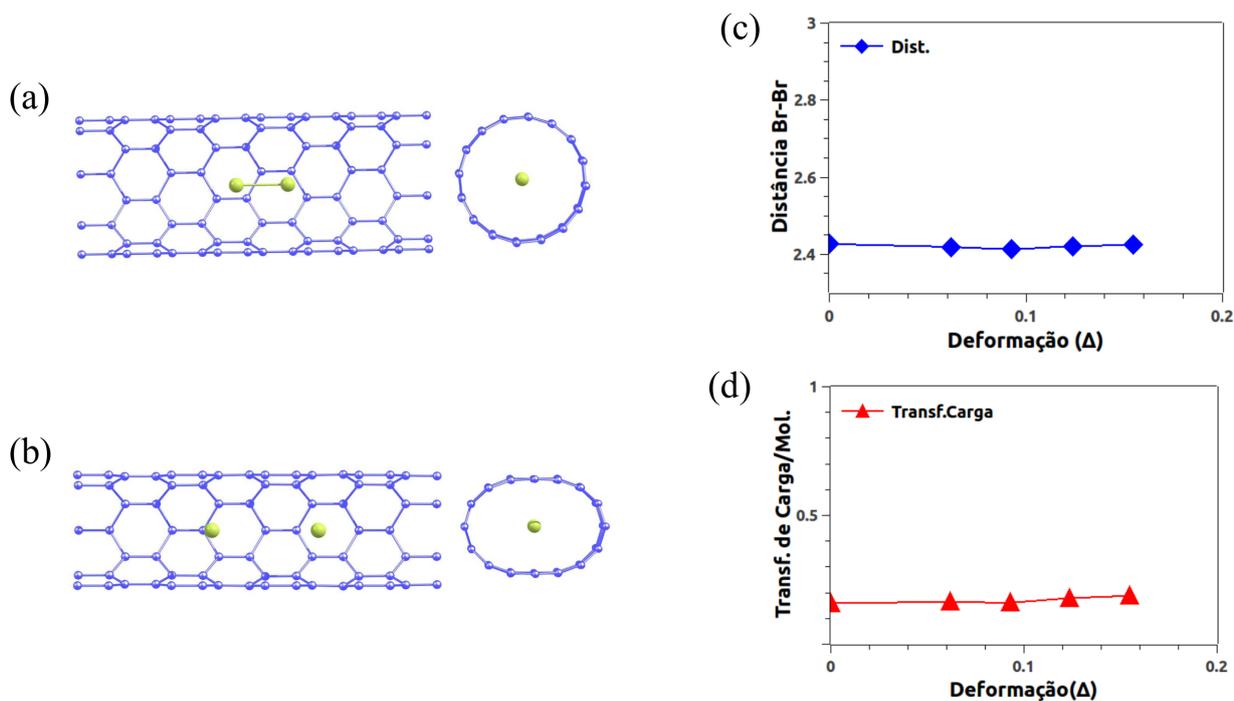


Figura 4.8: (a) Nanotubo (8,0) não-deformado ($\Delta = 0.00$) com a molécula Br_2 confinada. (b) Nanotubo com a molécula de bromo dissociada ($\Delta = 0.18$). (c) Gráfico da distância $Br - Br$ e (d) gráfico da transferência de carga por molécula ambos em função da deformação Δ .

aproxima devido a deformação, evidenciando a alta estabilidade dos ânions $[Br_3]^{-\delta}$ em condições extremas de pressão [16]. A Figura 4.9d mostra esse comportamento da transferência de carga por molécula em função da deformação Δ . Observamos que a transferência de carga decresce a medida que achatamos o tubo, justificando o fato da distância $Br - Br$ diminuir. Entretanto, para além de $\Delta = 0.28$ a molécula dissocia.

Das três moléculas estudadas, a molécula Br_5 encapsulada pelo SWNT (8,0) foi a que apresentou um comportamento anômalo durante o processo de deformação, assim como vimos no caso desta molécula encapsulada pelos SWNTs (10,0) e (9,0). Notamos a formação de complexos ($Br_2.Br_3$) e mesmo ($Br_4 - Br_r$) e por fim a formação de uma cadeia linear de átomos de bromo em níveis mais críticos de deformação.

A Figura 4.10a mostra o nanotubo (8,0) não-deformado com moléculas de Br_3 e Br_2 confinadas. Isso mostra que Br_5 não é tão estável quando confinada no interior desse tubo. Essa conformação estrutural se desfez quando submetemos o nanotubo a uma deformação estrutural de 12%, a partir de então, observa-se a formação de uma molécula Br_4 e de um átomo isolado (4.10b), logo em seguida ocorre a dissociação da molécula Br_5 como um todo, como pode ser visto na Figura 4.10c.

A Figura 4.10d mostra a distância $Br - Br$ em função da deformação Δ , onde apresenta a resposta do comprimento das ligações da molécula à deformação. Percebe-se que para $\Delta < 0.12$ o comportamento das ligações é praticamente inalterado. No entanto, para além desse ponto, as distâncias

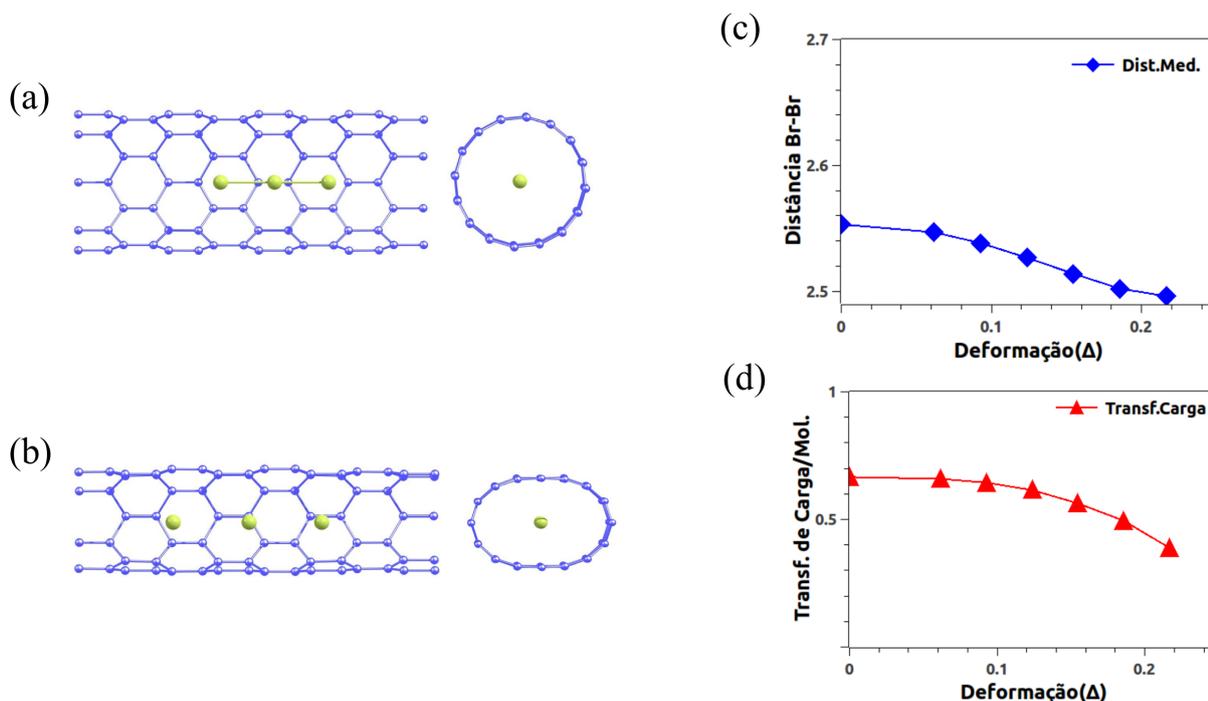


Figura 4.9: (a) Nanotubo (8,0) não-deformado ($\Delta = 0.00$) com a molécula Br_3 confinada. (b) Nanotubo com a molécula de bromo dissociada ($\Delta = 0.28$). (c) Gráfico da distância $Br - Br$ e (d) gráfico da transferência de carga por molécula ambos em função da deformação Δ .

$Br - Br$ mudam um pouco, com exceção de uma $Br(1 - 2)$ que aumenta consideravelmente e permanece assim até o rompimento das ligações $Br - Br$ para um deformação de 25%. Analisando a transferência de carga por molécula frente a deformação Δ (Figura 4.10e) percebe-se uma discreta diminuição da mesma, mas houve um crescimento acentuado em $\Delta \approx 0.12$ ponto no qual forma-se o complexo molecular ($Br_4 - Br$). Após esse salto, a transferência de carga decresce até a dissociação da molécula Br_5 .

4.5 Nanotubo (7,0) com as moléculas Br_2 , Br_3 e Br_5

O nanotubo (7,0) dentre os que foram estudados, é o que possui menor diâmetro, $D_0 = 5.68 \text{ \AA}$. Devido o diâmetro desse nanotubo ser pequeno a interação do mesmo com as moléculas confinadas é intensificada pelo grande acoplamento entre os orbitais das moléculas e dos tubos. Além disso, é o tubo com alta curvatura interna tornando o ambiente interno fortemente dominado pelos orbitais sp^3 híbridos do tubo.

A Figura 4.11a mostra o nanotubo (7,0) não-deformado com a molécula de Br_2 e a Figura 4.11b apresenta o tubo deformado com a molécula de bromo dissociada, originando dois átomos de bromo isolados. A molécula de Br_2 no interior do (7,0) se dissocia rapidamente, suportando uma deformação máxima de 7% do seu diâmetro inicial antes da dissociação. Podemos inferir quão rápido ocorre o

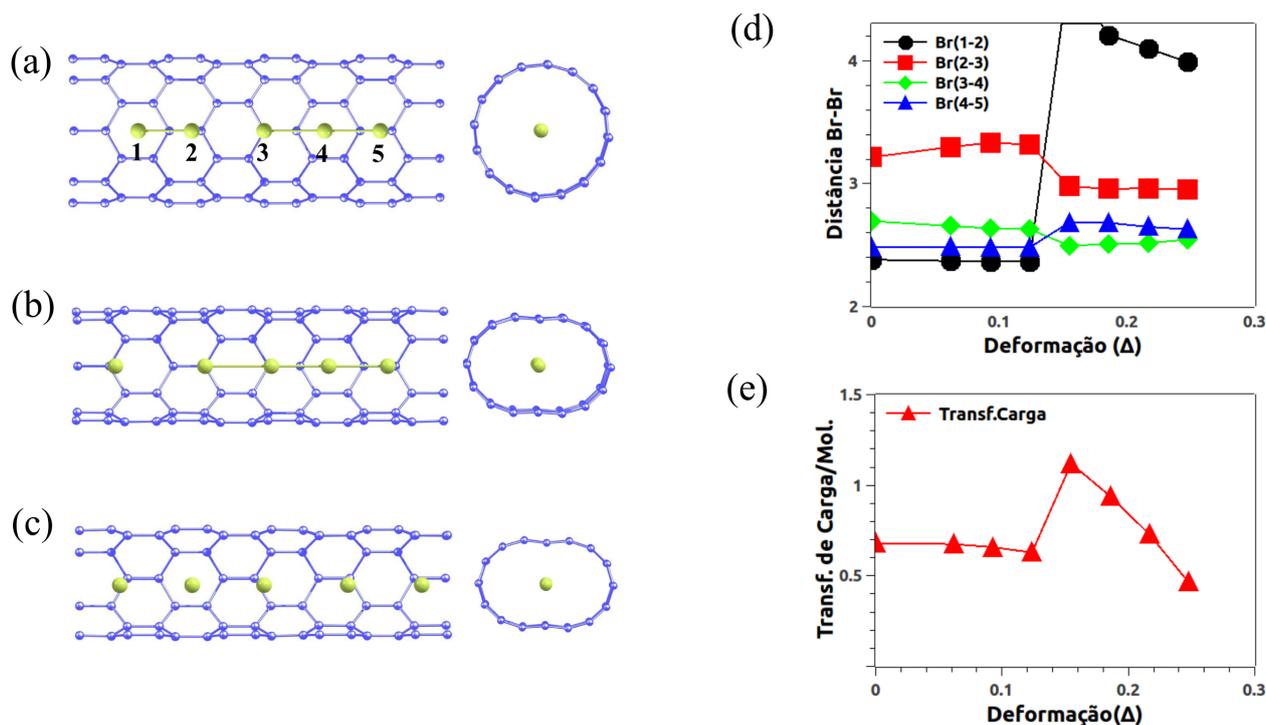


Figura 4.10: (a) Complexo molecular ($Br_3 \cdot Br_2$) encapsulado no nanotubo (8,0) não-deformado ($\Delta = 0.00$). (b) Complexo molecular ($Br_4 - Br$) ($\Delta = 0.15$). (c) Nanotubo deformado ($\Delta = 0.21$) com uma cadeia linear de átomos de bromo. (d) Distância $Br - Br$ em função da deformação Δ . (e) Transferência de carga por molécula em função da deformação Δ .

rompimento da ligação da molécula pelo gráfico 4.11c da distância $Br - Br$ em função da deformação Δ . Observamos através do gráfico da transferência de cargas por molécula, 4.11d, que cargas são cedidas pelo nanotubo à molécula inicialmente, levando ao aumento da distância $Br - Br$. Nota-se que a transferência de carga por molécula altera-se rapidamente da configuração inicial, confinamento sem deformação, para estrutura deformada, o que explica porque a ligação entre os átomos de bromo rompem-se rapidamente, ($\Delta = 0.11$),

Quando confinamos a molécula de Br_3 no interior do SWNT (7,0), Figura 4.12a, observamos que a deformação produziu uma diminuição no comprimento da ligação entre os átomos da molécula, como mostrado no gráfico da Figura 4.12c da distância $Br - Br$ em função da deformação Δ . Essa diminuição significa que à medida que deformamos uniaxialmente o nanotubo, uma quantidade significativa de carga retorna ao nanotubo. A transferência de cargas por molécula em função da deformação Δ (Figura 4.12d) confirma essa perda de carga, pois decresce com o achatamento do tubo. Quando a deformação atinge 18%, a molécula, de forma abrupta, se dissocia (Figura 4.12b). Fenômeno semelhante foi observado para o Br_3 no SWNT (8,0), (9,0) e (10,0), isto é, mesmo a molécula perdendo carga houve a dissociação da molécula.

Para a molécula de Br_5 confinada no SWNT (7,0), como em todos os casos nos quais esta foi encapsulada, nota-se um comportamento anômalo da mesma, uma vez que houve a formação de um

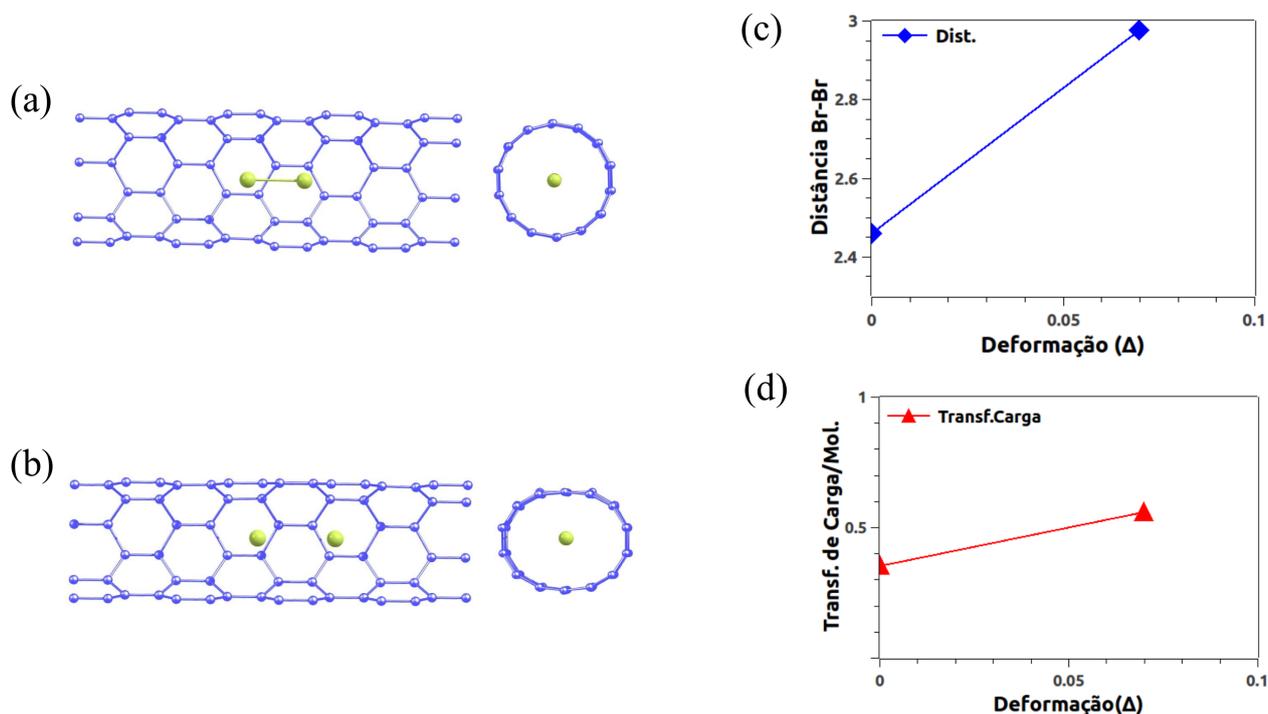


Figura 4.11: (a) Nanotubo (7,0) não-deformado ($\Delta = 0.00$) com a molécula Br_2 confinada. (b) Molécula de bromo dissociada ($\Delta = 0.11$). (c) Distância $Br - Br$ em função da deformação Δ e (d) Transferência de carga por molécula em função da deformação Δ .

complexo molecular ($Br - Br - Br_3$) (ver Figura 4.13a). Isso indica que o Br_5 se dissocia espontaneamente ao interagir com o tubo em dois átomos e um Br_3 (estável) dentro do (7,0). A Figura 4.13c mostra como a distância $Br - Br$ varia em função da deformação. Observamos que a transferência de carga por molécula decresce quando aumentamos a deformação (Figura 4.13d). Tal decréscimo continua mesmo após a dissociação da molécula, originando uma estrutura linear (Figura 4.13b). Esse resultado mostra que a dissociação da molécula não ocorre somente se a transferência de carga para molécula aumenta, assim como vimos para o Br_3 confinada no interior dos SWNTs (7,0) e (8,0) e da molécula de Br_5 em todos os casos estudados.

4.6 Propriedades Eletrônicas

Estudaremos agora as propriedades eletrônicas para as diversas estruturas simuladas no capítulo anterior. Calculamos a densidade de estados total projetada (PDOS-*Projected Density of States*) sobre os nanotubos e sobre as moléculas de bromo em cada nível de deformação.

A Figura 4.14 mostra o gráfico da densidade de estados projetada sobre as moléculas isoladas e para o tubo puro, não-deformado, bem com a PDOS sobre os nanotubos e sobre as moléculas de bromo quando confinado no interior desses nanotubo, isto é, quando há apenas o encapsulamento. Os gráficos estão dispostos debaixo para cima, ou seja, molécula e nanotubo sem interação seguido

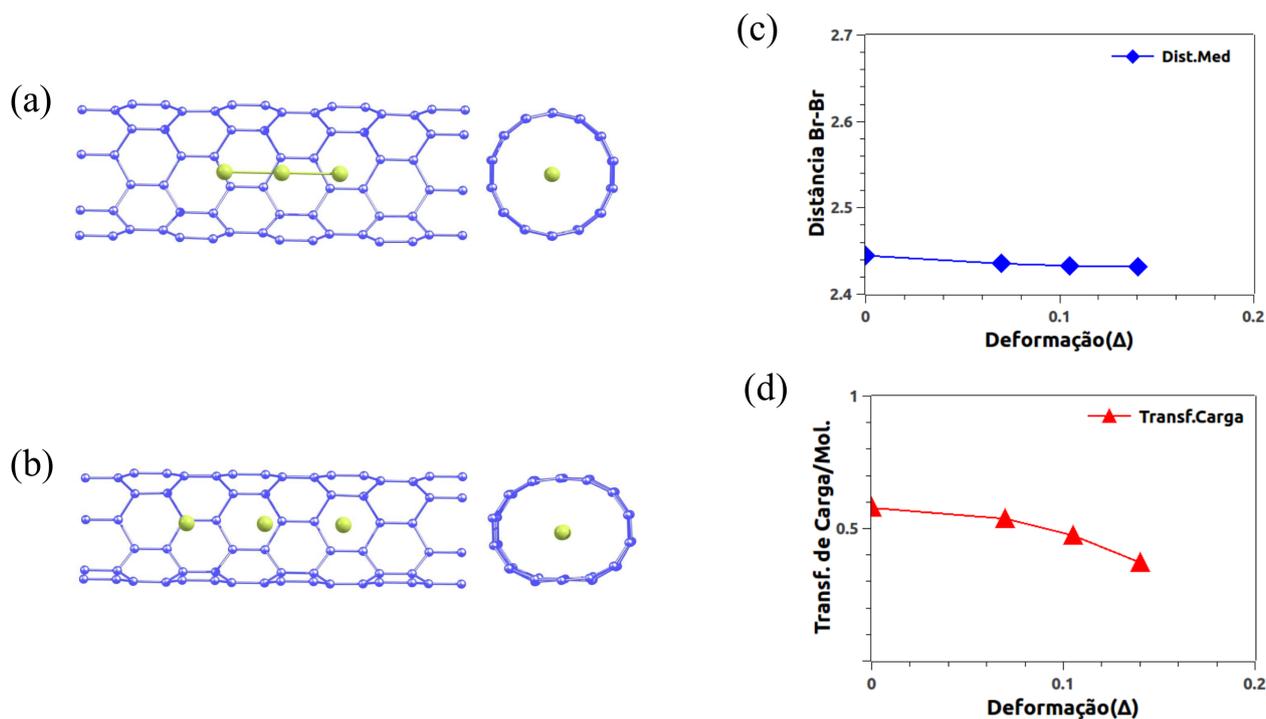


Figura 4.12: (a) Nanotubo (7,0) não-deformado ($\Delta = 0.00$) com a molécula Br_3 confinada. (b) Molécula de bromo dissociada ($\Delta = 0.18$). Os gráficos: (c) da distância $Br - Br$ e (d) da transferência de cargas por molécula ambos em função da deformação Δ .

do gráfico da mesma molécula interagindo com o tubo. Observamos que a presença da molécula, de modo geral, acarreta no tubo um deslocamento da banda de valência para o nível de Fermi (N_F). Ou seja, os nanotubos puros apresentam *gap* quando a molécula é confinada no seu interior passam a ter a banda de valência banda semipreenchida, isso significa que o nanotubo cede carga em todos os casos. No caso das moléculas, quando isoladas apresentam níveis característicos, orbital molecular ocupado mais alto (HOMO-*Highest Occupied Molecular Orbital*) e o orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO-*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), bem separados. Porém, quando há interação o LUMO se desloca para além de N_F , mostrando que a molécula ganha carga. Vale destacar o caso do SWNT (7,0) que apresenta uma forte reibridização dos orbitais, quando interagente.

Estrutura eletrônica dos nanotubos (10,0), (9,0), (8,0) e (7,0) com as moléculas Br_2

O comportamento eletrônico do nanotubo (10,0) com a molécula Br_2 é mostrado na Figura 4.15a. Observamos que há uma intensa modificação dos estados da condução e uma leve aproximação dos mesmos para o nível de Fermi. A PDOS para a molécula apresenta um nível semipreenchido no N_F , o nível abaixo do nível de Fermi torna-se mais espesso e em $\Delta = 0.20$ divide-se em dois. Enquanto, na banda de valência os estados relacionados nanotubos permanecem praticamente inalterados até deformação de 30% onde ocorre uma forte reibridização dos níveis moleculares abaixo do N_F como os estados de valência do nanotubo e somente se aproximam do N_F quando ocorre a dissociação em

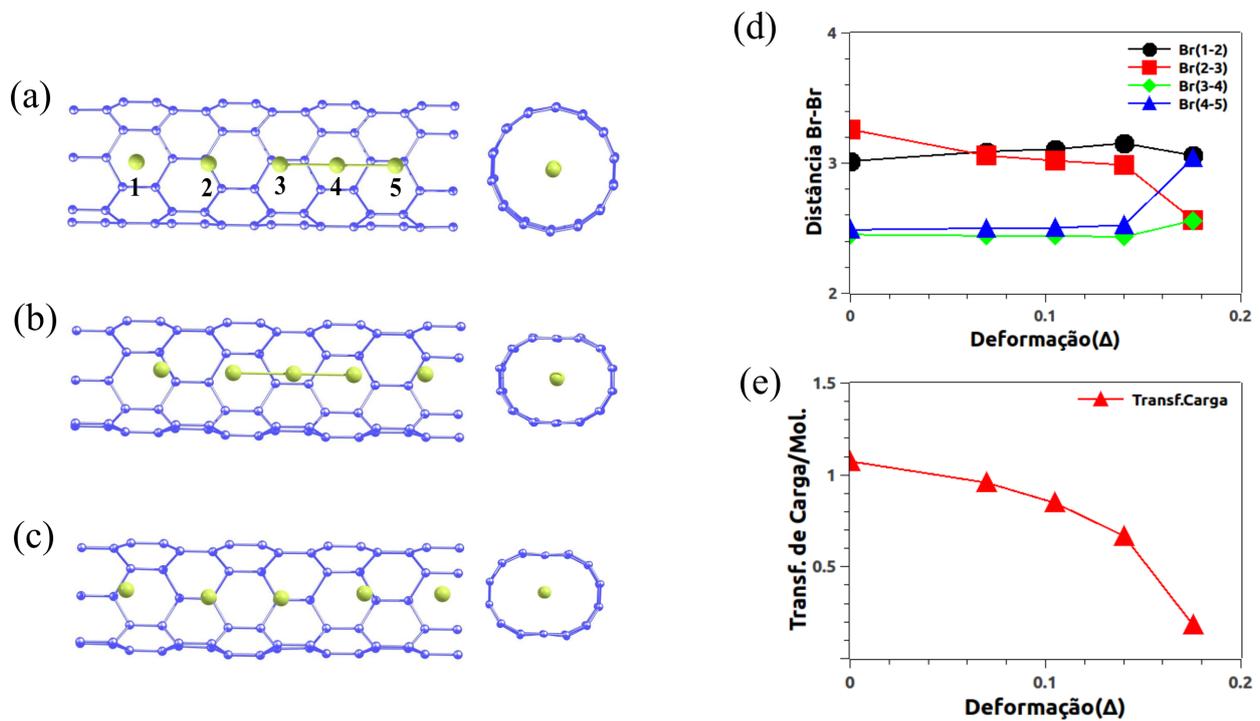


Figura 4.13: (a) Nanotubo (7,0) não-deformado ($\Delta = 0.00$) dois átomos e uma molécula de Br_3 . (b) Nanotubo deformado ($\Delta = 0.21$) com uma cadeia linear de átomos de bromo. (c) Gráfico da distância $Br - Br$ em função da deformação Δ . (d) Gráfico da transferência de carga por molécula em função da deformação Δ .

$\Delta = 0.35$.

Existe um minigap acima do nível de Fermi para os níveis de condução para o (10,0) que é fechado a partir da deformação $\Delta = 0.20$. Esse fechamento deve-se ao processo de deformação [34], no entanto, o fato do minigap está à direita do N_F é devido a presença da molécula que ganha carga do nanotubo.

Sabemos que o nanotubo (9,0) possui diâmetro inferior ao tubo (10,0), portanto, a deformação suportada pelo mesmo até que a molécula dissocie deve ser menor. A análise da Figura 4.15b proporciona as informações da estrutura eletrônica de como se comporta o nanotubo (9,0) com a molécula Br_2 confinada ao ter sua forma estrutural modificada. Observamos através da PDOS sobre o nanotubo que a deformação proporciona também mudanças significativas nos estados da banda de condução, mudando profundamente as singularidades de Van Hove, de tal forma que, a partir de $\Delta = 0.14$, se aproximam do N_F , fechando o minigap na banda de condução. Quanto a PDOS para a molécula Br_2 temos um comportamento similar à PDOS para Br_2 confinado no interior do SWNT (10,0) no qual o nível sobre o N_F permanece inalterado durante todo o processo de deformação. O nível HOMO se desdobra em dois quando Δ atinge 14%, ocasionando uma reibridização dos orbitais.

A Figura 4.15c mostra como a PDOS sobre o nanotubo (8,0) e sobre a molécula Br_2 ao longo do processo de deformação. Neste, notamos que há uma modificação acentuada nos estados de condução

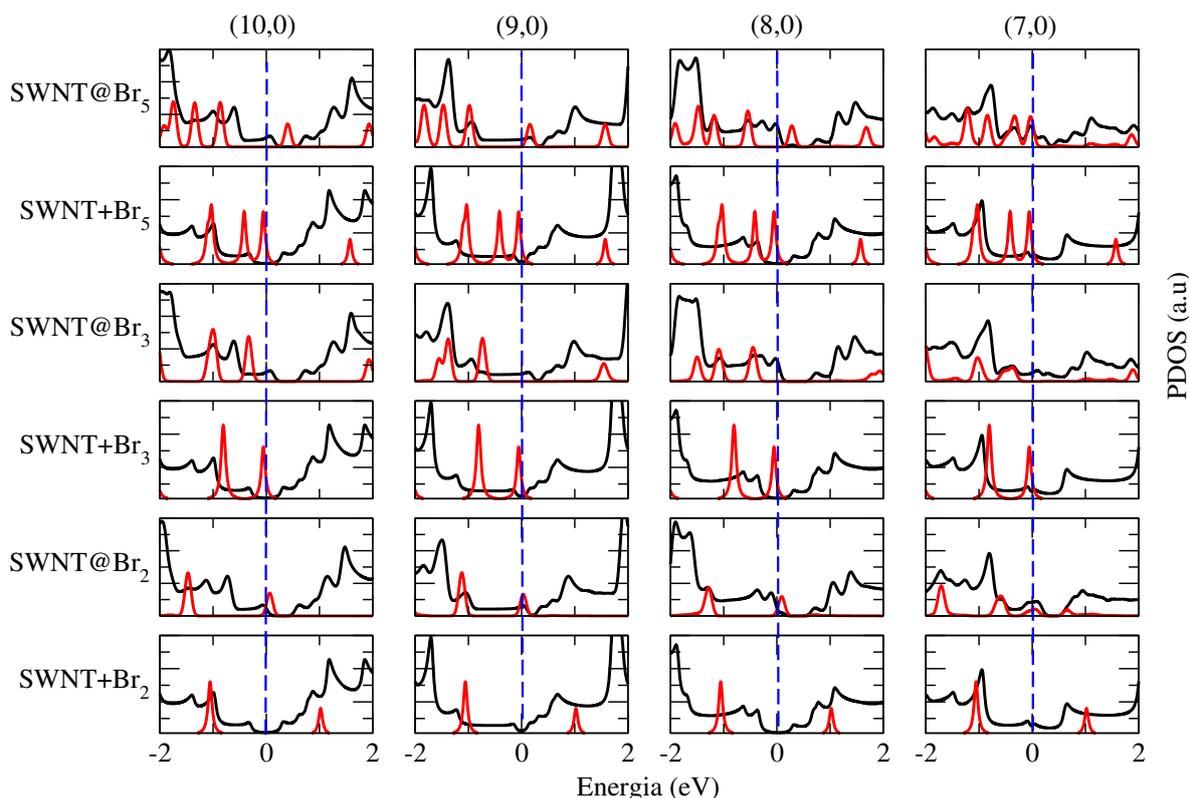


Figura 4.14: PDOS sobre o nanotubo (linha preta) e sobre a molécula de bromo (linha vermelha), de baixo para cima, PDOS sobre o tubo puro e sobre molécula isolada seguida da PDOS sobre o mesmo tubo e sobre a mesma molécula com interação. O processo foi realizado com os SWNTs (10,0) a (7,0) com $\Delta = 0.00$ e com as moléculas Br_2 , Br_3 e Br_5 . O nível de Fermi N_F (linha tracejada azul).

do tubo, mas não houve acentuada alteração nos estados de valência, com exceção do ponto crítico, após a dissociação da molécula, no qual aparece um *gap*. Quanto a PDOS sobre molécula temos, para o Br_2 dentro do tubo não-deformado, somente dois níveis. A medida que a pressão aumenta o nível HOMO da origem a dois níveis, porém o nível que se encontra próximo ao N_F não sofre mudanças até a dissociação. A dissociação levou ao surgimento de novos níveis reibridizados com os níveis do nanotubo, deixando o nível de Fermi vazio. Este último comportamento difere do observado no (10,0) e (9,0).

A Figura 4.15d mostra a PDOS sobre o nanotubo e sobre a molécula de bromo Br_2 sujeitos a deformação no (7,0). Observamos traços da PDOS, tanto sobre o nanotubo quanto sobre a molécula, com os resultados apresentados pelos nanotubos (10,0), (9,0) e (8,0) com o Br_2 . Notamos que a medida que aumentamos a deformação do nanotubo há uma diminuição de um *minigap* localizado a $0,5eV$ acima do nível de Fermi simultaneamente ocorre uma intensa hibridização, tanto da banda de valência quanto da banda de condução. A densidade total de estados projetada para o bromo indica uma aproximação do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO-*Highest Occupied Molecular Orbital*) do orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO-*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), culminando em um pico acentuado sobre o nível de Fermi quando ocorre a dissociação do Br_2 .

Estrutura eletrônica do nanotubos (10,0), (9,0), (8,0) e (7,0) com as moléculas Br_3

Observamos na Figura 4.16a a PDOS projetada sobre nanotubo (10,0) com a molécula de Br_3 confinada. A PDOS sobre o nanotubo indica que para deformações inferiores a 27% na banda de valência não alteram consideravelmente. O mesmo não pode ser dito a respeito da banda de condução, uma vez que o número de estados aumentam, próximo ao N_F e o *minigap* próximo desse ponto deixa de existir. A partir $\Delta = 0.27$ há uma intensa reibridização dos orbitais moleculares com os estados dos nanotubos.

Quanto a PDOS sobre a molécula temos, para o nanotubo não-deformado, dois níveis à esquerda do N_F e um à direita $2,0eV$ acima. O nível acima, LUMO, se aproxima do nível de Fermi rapidamente e somente quando ocorre a dissociação da molécula que observamos uma reibridização destes orbitais com o nanotubo. Já os níveis à esquerda deixam de ser degenerados à medida que a estrutura de tubo é modificada.

O comportamento eletrônico do nanotubo (9,0) com a molécula Br_3 apresenta semelhanças com o nanotubo (10,0) com essa mesma molécula. A Figura 4.16b, para o (9,0) mostra que houve um aumento na quantidade de estados está na banda de condução e há uma aproximação destes estados para o N_F . Observamos que a PDOS para o Br_3 confinado no (9,0) exhibe apenas o nível LUMO e três picos à esquerda do N_F , antes da deformação. Após a alteração na estrutura tubular, o nível acima do nível de Fermi se aproxima enquanto os níveis HOMO se decompõem em vários que também deslocam-se para o N_F , que é semelhante ao fenômeno assistido quando Br_3 confinado no (10,0). A partir da dissociação, ocorre uma forte reibridização dos estados.

Percebe-se que o que se passa nesse caso, nanotubo (8,0) com a molécula Br_3 confinada, é similar ao Br_3 no interior dos nanotubos (9,0) e (10,0). Observamos para o SWNT (8,0) que os estados de valência próximo ao nível de Fermi não sofrem mudanças significativas. Há um aumento no número de estados das bandas de condução e uma aproximação desses para o N_F , como mostrado na Figura 4.16c. A PDOS para o Br_3 apresenta, inicialmente, três níveis singulares abaixo N_F e dois níveis discretos no LUMO. No entanto, a mudança estrutural fez com esses três níveis se separem em vários níveis, caracterizando em seguida uma reibridização dos orbitais após a dissociação. O aumento da deformação implicou no *minigap* à direita do N_F .

O comportamento apresentado pela PDOS para o nanotubo (7,0) com a molécula Br_3 dentro do mesmo difere da situação anterior, como mostrado na Figura 4.16d. Vemos os níveis do tubo, em torno do N_F , não sofre alteração significativa, entretanto, nas regiões afastadas surge mais estados tanto na banda de valência quanto na banda de condução. Para o Br_3 há uma mudança profunda nos níveis à medida de que o nanotubo é deformado e um deslocamento desses para N_F , resulta na reibridização.

Estrutura eletrônica do nanotubos (10,0), (9,0), (8,0) e (7,0) com as moléculas Br_5

A Figura 4.17a mostra a PDOS sobre o nanotubo (10,0) e sobre a molécula Br_5 confinada no interior do nanotubo. A PDOS sobre o nanotubo mostra que há mudança significativa dos estados tanto de condução e uma aproximação destes para o N_F . Quando observamos a PDOS para a molécula nota-se três níveis HOMO e dois níveis LUMO. O nível LUMO mais próximo ao N_F encontra-se sobre *gap* existente na banda de condução do tubo. A medida que aumentamos a deformação os níveis à esquerda do nível de Fermi tornaram-se mais espessos até o ponto que se desdobraram em vários níveis. Tanto os níveis HOMO quanto os níveis LUMO se aproximam do N_F .

A resposta do nanotubo(9,0) com a molécula Br_5 , quando submetido a processo de deformação, é distinta das apresentadas pelos demais (Figura 4.17b). Inicialmente, percebe-se que não há níveis de energia sobre N_F , como mostra a PDOS para a nanotubo. Entretanto, os estados da banda de valência e da banda de condução deslocam-se em direção ao nível de Fermi. Em decorrência disso, quando a deformação atinge 25%, aparece um nível sobre N_F . A PDOS para molécula mostra um comportamento semelhante ao revelado pelo nanotubo (10,0) onde temos dois níveis LUMO e três níveis HOMO. À medida que a deformação aumenta, os níveis LUMO aproximam-se do N_F e os níveis HOMO se dividem e também se aproximam do N_F , isto é, há uma reibridização dos orbitais molecular com os estados do nanotubo. Notemos que o caráter assimétrico Br_5 origina um Br_3 e dois átomos isolados antes da formação da cadeia linear de átomos de bromo.

A Figura 4.17c apresenta a PDOS sobre o nanotubo e sobre a molécula Br_5 . Vemos que a indica que a quantidade de estados aumentam e se aproximam do N_F quando este é deformado. Mesmo com essa aglomeração de estados em torno do nível de Fermi, o pico existente para os primeiros níveis de deformação sobre N_F se inverte. Assim, como no caso nanotubo (10,0), o comportamento assimétrico do Br_5 dentro do (9,0) também é refletido na densidade de estado projetada. O gráfico mostra que, inicialmente, há quatro níveis a esquerda e dois a direita do N_F , mas essa quantidade aumenta quando estrutura tubular é alterada. Os níveis se deslocam em direção a N_F , antes da dissociação existe apenas um nível LUMO.

A PDOS para o nanotubo (7,0) (Figura 4.17d) mostra que a deformação induz o desaparecimento de alguns estados e o deslocamento dos estados da banda de condução em direção à banda de valência e, em consequência disso, um alargamento do *gap*, uma vez que inicialmente o mesmo apresenta um pico de singularidade sobre N_F . Portanto, raramente, observamos uma forte reibridização dos orbitais.

Vimos que a molécula Br_5 possui um caráter particular quando o nanotubo e submetido à deformação. Esta responde assimetricamente a mudança estrutural do tubo. A análise da PDOS para a molécula mostra que os níveis do Br_5 variam significativamente o que é coerente com sua assimetria quando confinado. Percebemos que as singularidades Van Hove iniciais espalham em níveis menores e mais espessos. Além disso, os níveis acima do N_F se aproximam do nível de Fermi (ver gráfico 4.17). Ressaltamos que o comportamento anômalo ou assimétrico da molécula de Br_5 surge quando o nível de confinamento para os diferentes tubos equiparam, ou seja, existe um nível de deformação

padrão para o qual todos os tubos induzem a molécula confinada a dissociar.

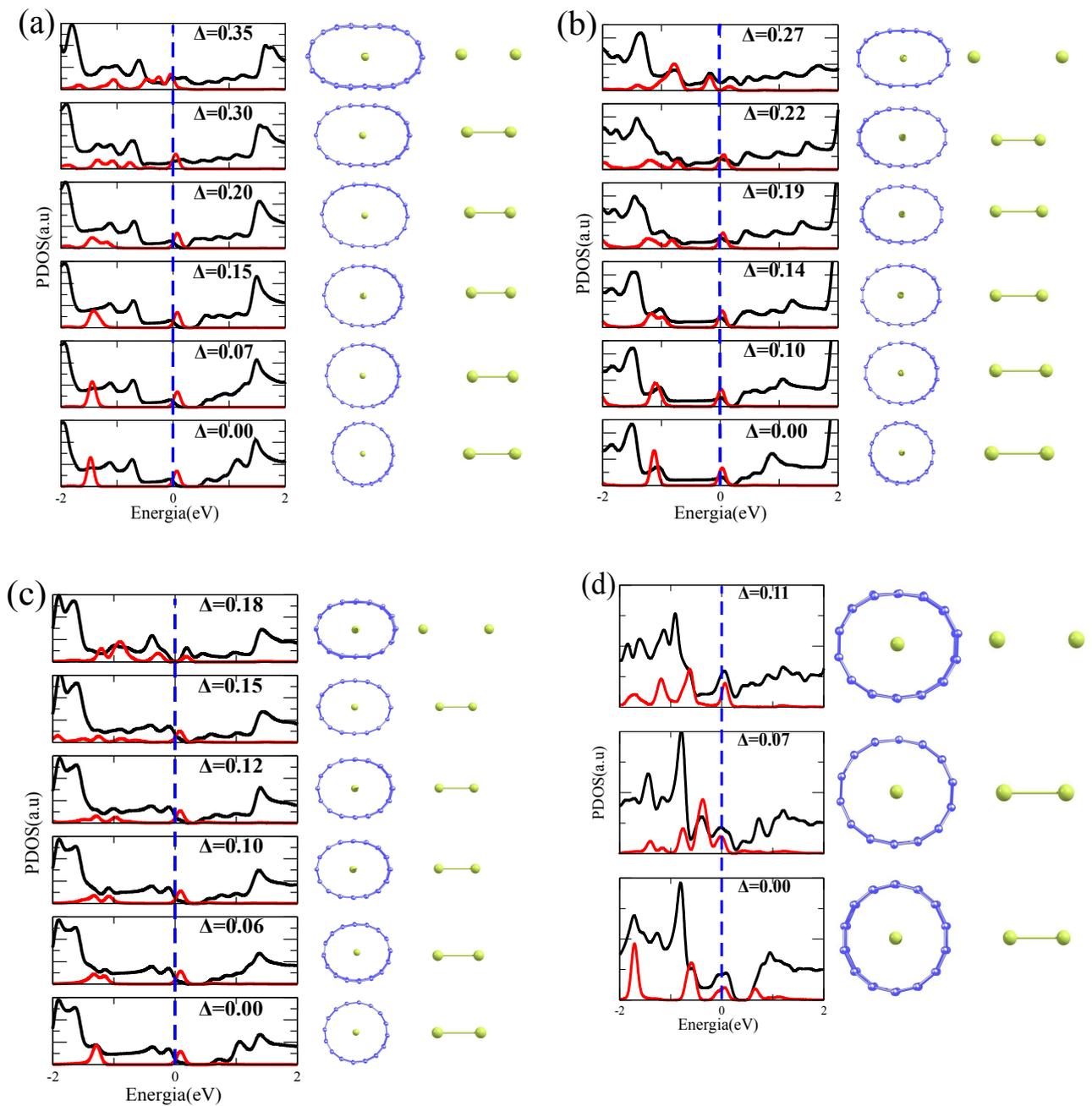


Figura 4.15: PDOS sobre o nanotubo (linha preta) e para molécula de Br_2 (linha vermelha) confinada no interior do nanotubos (a) SWNT (10,0), (b) SWNT (9,0), (c) SWNT (8,0) e (d) SWNT (7,0), seguida da visão frontal do nanotubo e a visão lateral da molécula de bromo até a dissociação. Nível de Fermi (N_F) (linha tracejada azul).

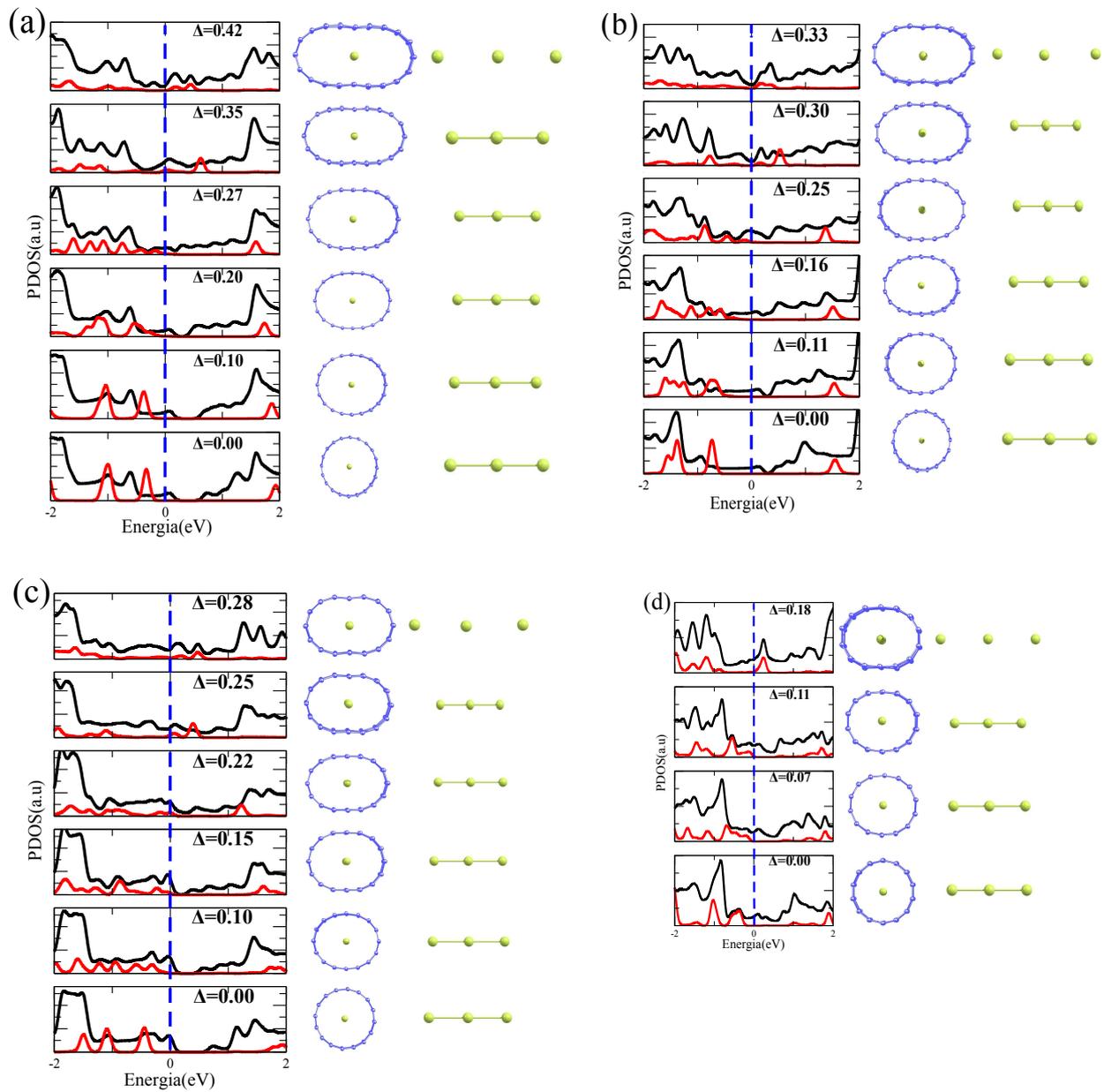


Figura 4.16: PDOS para o nanotubo (linha preta) e para molécula de Br_3 (linha vermelha) confinada no interior do nanotubos (a) SWNT (10,0), (b) SWNT (9,0), (c) SWNT (8,0) e (d) SWNT (7,0), seguida da visão frontal do nanotubo e a visão lateral da molécula de bromo até a dissociação. Nível de Fermi (N_F) (linha tracejada azul).

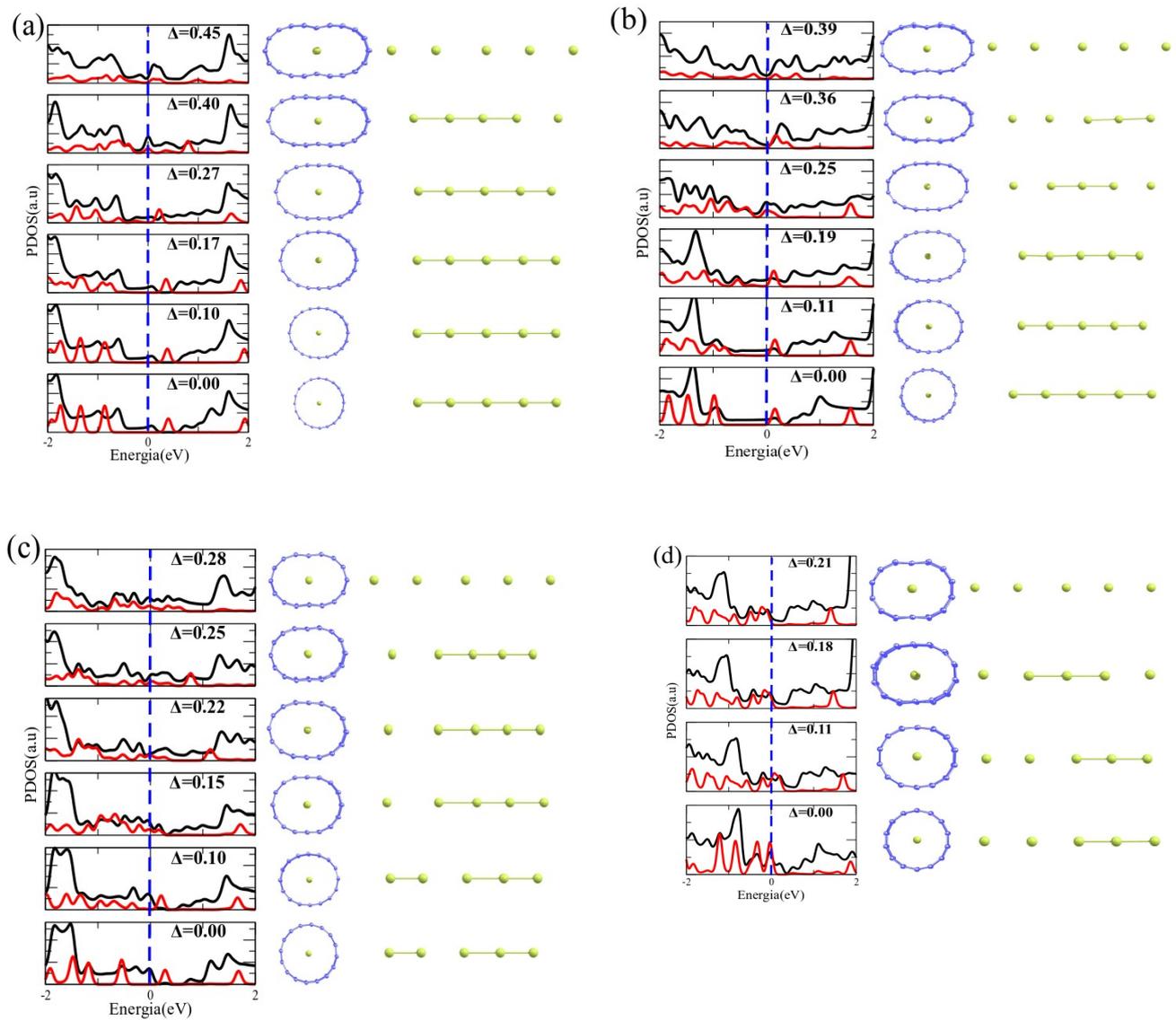


Figura 4.17: PDOS sobre o nanotubo (linha preta) e para molécula de Br_5 (linha vermelha) confinada no interior do nanotubos (a) SWNT (10,0), (b) SWNT (9,0), (c) SWNT (8,0) e (d) SWNT (7,0), seguida da visão frontal do nanotubo e a visão lateral da molécula de bromo até a dissociação. Nível de Fermi (N_F) (linha tracejada azul).

5 Conclusões

Nossos resultados mostram que, quando confinada no interior dos nanotubos, as estruturas Br_3 e Br_5 são energeticamente mais favoráveis, sendo a primeira mais favorável que a segunda. Na maioria dos casos, a transferência de carga dos nanotubos para as moléculas é a responsável pelo aumento das ligações $Br - Br$ e, conseqüentemente, a dissociação da molécula em níveis críticos. Entretanto, as moléculas Br_3 e Br_5 encapsulada pelos SWNTs (10,0), (9,0), (8,0) e (7,0) mostraram que, mesmo a transferência de carga diminuindo, ocorre a dissociação das moléculas, o que significa que a ruptura das moléculas Br_3 e Br_5 . No caso de confinamento e deformação, sugerimos estar diretamente associado ao forte acoplamento com os orbitais π das paredes do nanotubo que se aproxima devido a deformação, evidenciando a alta estabilidade dos ânions $[Br_3]^{-\delta}$ em condições extremas de pressão. Além disso, observamos que em algumas situações de confinamento a transferência de carga decresce à medida que deformamos o tubo, justificando o fato da distância $Br - Br$ diminuir. Notamos que a molécula de Br_5 em regime de confinamento no interior de SWNTs de pequenos diâmetros e submetidos à condição de extrema pressão apresenta comportamento anômalo, originando complexos moleculares ($Br_4 - Br$ e $Br_2 - Br_3$).

A análise da densidade de estado total projetada revelou que a presença da molécula, de modo geral, acarreta no tubo um deslocamento da banda de valência para o nível de Fermi (N_F), ou melhor, os nanotubos que puros apresentam *gap* quando a molécula é confinada no seu interior apresentam banda semipreenchida. No caso das moléculas isoladas, verificamos níveis característicos (HOMO e LUMO) bem separados. Porém, quando há interação, o nível LUMO se desloca para além do nível de Fermi, mostrando que a molécula ganha quantidade significativa de carga. Vale destacar que, na maioria dos casos, e de forma mais acentuada no caso do SWNT (7,0), apresentam uma forte reibridização dos orbitais quanto há interação nanotubo-molécula. A PDOS para as estruturas encapsuladas pelos tubos e submetidas ao processo de deformação uniaxial mostram também o fenômeno de reibridização molecular, provocando alterações significativas nas propriedades eletrônicas das estruturas híbridas envolvidas (nanotubo-molécula). Por fim, esse trabalho mostrou que processos de deformação podem induzir a formação de novas estruturas no interior dos SWNTs.

Bibliografia

- [1] Acrísio Lins Aguiar. Estudo da interação da benzonitrila com nanoestruturas de carbono (grafeno, nanotubos e fulerenos). 2008.
- [2] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: Imperial College Press, 1998.
- [3] José David M Viana, Adalberto Fazzio, and Sylvio Canuto. Teoria quântica de moléculas e sólidos: Simulação computacional. *São Paulo, Editora Livraria da Física*, 2004.
- [4] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C-60 - Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042):162–163, 1985.
- [5] A. Hirsch. *The Chemistry of the Fullerenes*. Thieme organic chemistry monograph series. Wiley, 2008.
- [6] KS Novoselov, AK Geim, SV Morozov, D Jiang, Y Zhang, SV Dubonos, IV Grigorieva, and AA Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature (London)*, 438:197–200, 2005.
- [8] S Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348):56–58, 1991.
- [9] Marc Monthieux and Vladimir L Kuznetsov. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, 44(9):1621–1623, 2006.
- [10] Michael J O'connell. *Carbon nanotubes: properties and applications*. CRC press, 2006.
- [11] Ting Guo, Pavel Nikolaev, Andrew G Rinzler, David Tomanek, Daniel T Colbert, and Richard E Smalley. Self-assembly of tubular fullerenes. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(27):10694–10697, 1995.
- [12] PL Walker Jr, JF Rakszawski, and GR Imperial. Carbon formation from carbon monoxide-hydrogen mixtures over iron catalysts. i. properties of carbon formed. *The Journal of Physical Chemistry*, 63(2):133–140, 1959.
- [13] M José-Yacamán, M Miki-Yoshida, L Rendon, and JG Santiesteban. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. *Applied physics letters*, 62(2):202–204, 1993.
- [14] Henk W Ch Postma, Tijs Teepen, Zhen Yao, Milena Grifoni, and Cees Dekker. Carbon nanotube single-electron transistors at room temperature. *Science*, 293(5527):76–79, 2001.
- [15] Philip D Bradford, Xin Wang, Haibo Zhao, and YT Zhu. Tuning the compressive mechanical properties of carbon nanotube foam. *Carbon*, 49(8):2834–2841, 2011.

- [16] A. L. Aguiar, A. San-Miguel, E. B. Barros, M. Kalbáč, D. Machon, Y. A. Kim, H. Muramatsu, M. Endo, and A. G. Souza Filho. Effects of intercalation and inhomogeneous filling on the collapse pressure of double-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 86:195410, Nov 2012.
- [17] Antônio Gomes de Souza Filho and Solange Binotto Fagan. Funcionalização de nanotubos de carbono. *Química nova*, 30(7):1695, 2007.
- [18] Seung-Hoon Jhi, Steven G Louie, and Marvin L Cohen. Electronic properties of bromine-doped carbon nanotubes. *Solid state communications*, 123(11):495–499, 2002.
- [19] Noejung Park, Dongchul Sung, Suklyun Hong, Donghun Kang, and Wanjun Park. Metallization of the semiconducting carbon nanotube by encapsulated bromine molecules. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 29(3):693–697, 2005.
- [20] Dongchul Sung, Noejung Park, Wanjun Park, and Suklyun Hong. Formation of polybromine anions and concurrent heavy hole doping in carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 90(9):093502, 2007.
- [21] Ivi Valentini Lara, Ivana Zanella, and Solange Binotto Fagan. Functionalization of carbon nanotube by carboxyl group under radial deformation. *Chemical Physics*, 428:117–120, 2014.
- [22] Zhigang Zhu, Wenhui Song, Krishna Burugapalli, Francis Moussy, Ya-Li Li, and Xiao-Hua Zhong. Nano-yarn carbon nanotube fiber based enzymatic glucose biosensor. *Nanotechnology*, 21(16):165501, 2010.
- [23] M. Born and J. R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 84:457, 1927.
- [24] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review B*, 136(3B):B864, 1964.
- [25] Richard M. Martin. *Electronic structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2004.
- [26] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A):1133, 1965.
- [27] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77:3865–3868, 1996.
- [28] DR Hamann, M Schlüter, and C Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20):1494, 1979.
- [29] G P Kerker. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 13(9):L189, 1980.
- [30] N. Troullier and José Luriaas Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43:1993–2006, 1991.
- [31] Leonard Kleinman and DM Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48(20):1425, 1982.
- [32] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid state Physics*. Thomson Learning, Inc., 1976.

- [33] Willis B Person, George R Anderson, James N Fordemwalt, H Stammreich, and Roberto Forneris. Infrared and raman spectra, force constants, and the structures of some polyhalide ions: Icl_2^- , icl_4^- , brcl_2^- , and br_3^- . *The Journal of Chemical Physics*, 35(3):908–914, 1961.
- [34] Kazume Nishidate and Masayuki Hasegawa. Universal band gap modulation by radial deformation in semiconductor single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 78(19):195403, 2008.