

UNICAMP - Instituto de Física Gleb Wataghin - IFGW

# ESTRUTURA ELETRÔNICA DE NANOTUBOS DE NITRETO DE CARBONO

*Ana Claudia Monteiro Carvalho*

Tese apresentada ao Instituto de Física  
“Gleb Wataghin” da Universidade Estadual  
de Campinas como parte dos requisitos para  
a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Maria Cristina dos Santos

Campinas  
Estado de São Paulo - Brasil  
16 de julho de 2004

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

C253e

Carvalho, Ana Claudia Monteiro

Estrutura eletrônica de nanotubos de nitreto de carbono / Ana Claudia Monteiro Carvalho. –  
Campinas, SP : [s.n.], 2004.

Orientador: Maria Cristina dos Santos.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Nanotubos de carbono. 2. Nitrogênio.
  3. Estrutura eletrônica. 4. Química quântica.
  5. Moléculas – Simulação por computador.
- I. Santos, Maria Cristina dos. II. Universidade Estadual  
de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”.  
III. Título.



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ANA CLÁUDIA MONTEIRO CARVALHO – RA 983003 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 16 / 07 / 2004.

**COMISSÃO JULGADORA:**

Profa. Dra. Maria Cristina dos Santos (Orientadora da Candidata) – DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Antonio José Roque da Silva – IF/USP

Prof. Dr. Adalberto Fazzio – IF/USP

Prof. Dr. Fernando Alvarez – DFA/IFGW/UNICAMP

Profa. Dra. Maria José Santos Pompeu-Brasil – DFMC/IFGW/UNICAMP



*A Francisco (Chiquito), Terezinha,  
Silvana e José Roberto.*



# Agradecimentos

Aos meus pais e à minha irmã. Apesar da distância, sempre estiveram presentes e foram fundamentais nesta etapa de minha vida que estou concluindo.

Ao José Roberto, meu grande companheiro nas dificuldades e conquistas.

À minha orientadora, professora Maria Cristina dos Santos, pelo incentivo, paciência e amizade.

Ao Professor Fernando Alvarez pela colaboração e incentivo.

Aos colegas do IFGW, pelo convívio diário, repleto de bons momentos. Em especial, gostaria de agradecer às amigas Romarly e Mônica.

Aos amigos Humberto, Dânia, Maria Inês e Alexis.

Aos funcionários do Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW), que possibilitaram as condições de trabalho necessárias ao desenvolvimento desta tese. Em especial, gostaria de agradecer aos funcionários da CPG pela compreensão e apoio.

Aos funcionários do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD) - em especial ao Edilson - pelas condições de trabalho oferecidas.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.



# Resumo

Desde sua descoberta em 1991, nanotubos de carbono têm despertado um grande interesse científico devido à sua característica peculiar de ajuste das propriedades eletrônicas de acordo com a geometria. Vários trabalhos teóricos e experimentais têm explorado a possibilidade da criação de nanodispositivos a partir de nanotubos.

Nanotubos de carbono são sistemas unidimensionais formados a partir de folhas de grafite enroladas na forma de cilindros. Previu-se que a estrutura eletrônica desses sistemas depende da direção de enrolamento, que é determinada pelo assim chamado vetor quiral,  $\vec{C}_h = (n, m)$ . A partir do vetor quiral classificam-se os nanotubos em três tipos: *zig-zag* (n,0), *armchair* (n,n) e quiral (n,m). Nanotubos são previstos como metálicos se os valores de **n** e **m** obedecerem à relação  $m - n = 3q$ , onde q é um número inteiro. Entretanto, medidas experimentais recentes mostraram que nanotubos considerados metálicos apresentam *gaps* em sua estrutura eletrônica.

A manipulação das propriedades eletrônicas dos nanotubos pode ser realizada pelo processo de dopagem - substituição de átomos de carbono por outras espécies químicas, como o nitrogênio - ou através da criação de defeitos topológicos na rede hexagonal. Técnicas adequadas para dopagem e crescimento controlado de defeitos estruturais para a criação de nanojunções ainda não estão totalmente desenvolvidas. Nessa tese realizamos estudos conformacionais e das propriedades eletrônicas de nanotubos e nanojunções de carbono e de nitreto de carbono utilizando diversas técnicas de química quântica, entre as quais os métodos semi-empíricos baseados na teoria de Hartree-Fock e a teoria do Funcional de Densidade.

Os resultados teóricos obtidos a partir de cálculos de otimização de geometria mostraram uma grande diferença conformacional entre nanotubos *zig-zag* e *armchair*. Os primeiros apresentam uma estrutura uniforme de ligações químicas enquanto que nanotubos *armchair* apresentam uma geometria distorcida ao longo do eixo do tubo, correspondendo a uma trimerização. As estruturas de bandas obtidas a partir das geometrias otimizadas são consistentes com a presença de *gaps* e portanto um comportamento semicondutor. Comparações foram feitas com a estrutura eletrônica de outro sistema unidimensional, o bem conhecido polímero poli-acetileno. Concluímos que os nanotubos *zig-zag* apresentam um *gap* intrínseco, similar ao *cis*-poliacetileno, e que os *gaps* dos tubos *armchair*, da mesma forma que para o *trans*-poliacetileno, têm origem na instabilidade de Peierls.

Os efeitos da substituição de átomos de carbono por átomos de nitrogênio nas propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de nitreto de carbono também foram investigados. Diferentemente dos nanotubos de carbono puro, nanotubos de nitreto de carbono sintetizados por diversas técnicas apresentam paredes corrugadas e estruturas com curvaturas acentuadas.

Os resultados teóricos desta tese mostraram que a incorporação do nitrogênio na rede hexagonal de carbonos provoca distorções localizadas nas paredes dos nanotubos. Entretanto, isso não é o suficiente para gerar os defeitos topológicos, necessários para interpretar o aparecimento dos "bambus" observados experimentalmente. Os cálculos da entalpia de formação e a simulação de defeitos estruturais nos levaram a concluir que as estruturas tipo bambu em nanotubos de nitreto de carbono são devidas a defeitos induzidos pela incorporação do nitrogênio. Avaliamos, finalmente, o papel do nitrogênio na formação de nanojunções tipo Y. Mostramos que a incorporação do nitrogênio leva a uma estabilização estrutural desses sistemas.

# Abstract

Since their discovery in 1991, carbon nanotubes have attracted a great deal of attention of the scientific community due to their outstanding mechanical and electronic properties. Several theoretical and experimental reports published recently have exploited the possibility of designing nanodevices from nanotubes.

Carbon Nanotubes (CNT) are one-dimensional systems that are built from a graphene sheet rolled into a cylindrical shape. It has been predicted that the electronic structure of CNT's depends upon the rolling-up direction, which is given by the so-called chiral vector  $\vec{C}_h = (n, m)$ . According to the chiral indices, CNT's are classified as: (i) zig-zag  $(n, 0)$ ; (ii) armchair  $(n, n)$ ; and chiral  $(n, m)$ . These systems are predicted to be metallic given that the indices satisfy the relation  $n - m = 3q$ , where  $q$  is an integer. Recent experimental reports revealed that CNT's are not true metals, since small energy gaps, or pseudogaps, have been measured.

The electronic structure of CNT's could be further manipulated through a convenient doping process - the substitution of carbon atoms by other chemical species, such as nitrogen - or even through the introduction of topological defects in the hexagonal carbon network. Appropriate synthetic routes to carry out the doping and the controlled growth of structural defects in CNT's are still to be developed.

In this thesis we investigated theoretically the conformation and the electronic structure of pure and nitrogen-doped CNT's and nanojunctions. Techniques ranging from simple quantum chemical approaches as the Extended Hückel Theory, as well as more sophisticated semi-empirical, Hartree-Fock based methods, and ab initio methods derived from the Density Functional Theory were used.

The conformation analysis performed on the optimized geometries showed important conformational differences between zig-zag and armchair CNT's. The former systems presented a uniform structure of chemical bonds while the latter presented a distorted geometry along the tube axis, corresponding to a trimerization. The band structures calculated from the optimized geometries presented band gaps which are consistent with a semiconducting behavior. Comparisons were made with the electronic structure of the conjugated polymer polyacetylene. We concluded that zig-zag CNT's present an intrinsic gap, similarly to cis-polyacetylene, and that

the origin of gaps in armchair CNT's, in analogy to trans-polyacetylene, relies on the Peierls instability.

The effects introduced by the nitrogen-doping of CNT's were also investigated. It has been reported that, differently from pure CNT's, nitrogen containing tubules obtained from several synthetic methods are composed of highly curved structures having thick and corrugated walls.

Simulations of the doping process of CNT's showed that substitutional nitrogen on the hexagonal carbon network produces localized distortions on the tube walls. However the corrugation is not sufficient to produce bends and the topological defects that are necessary to interpret the bamboo-shaped structures that are experimentally observed. The calculation of heats of formation and the simulation of structural defects led us to conclude that bamboo-shaped carbon-nitride nanotubes are formed due to defects induced by the incorporation of nitrogen. Finally, we evaluated the role played by nitrogen addition to Y-type nanojunctions. Our results are consistent with an increased structural stabilization of defective regions upon nitrogen incorporation.

---

## Conteúdo

---

<b>Resumo</b>	<b>viii</b>
<b>Abstract</b>	<b>x</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2 ESTRUTURA ELETRÔNICA DE MATERIAIS DE CARBONO</b>	<b>9</b>
2.1 Hibridização do átomo de carbono . . . . .	9
2.2 O Grafite . . . . .	11
2.3 Nanotubos de Carbono . . . . .	15
2.4 Distorção de Peierls em nanotubos de carbono . . . . .	26
<b>3 NANOTUBOS DE CARBONO (NTC)</b>	<b>31</b>
3.1 Estudo da origem dos <i>gaps</i> em nanotubos de carbono . . . . .	31
<b>4 NANOTUBOS DE NITRETO DE CARBONO (NTCN<sub>x</sub>)</b>	<b>55</b>
4.1 Análise Conformacional de Nanotubos de Nitreto de Carbono . . . . .	55
4.1.1 Morfologia e estabilização das estruturas tubulares . . . . .	57
4.1.2 Estabilização de Nanojunções via incorporação de nitrogênio . . . . .	64

4.2	Estrutura Eletrônica de Nanotubos de Nitreto de Carbono . . . . .	70
<b>5</b>	<b>ESTUDO DA ENERGIA DE IONIZAÇÃO DE CAROÇO</b>	
	<b>EM SISTEMAS CN<sub>x</sub></b>	<b>81</b>
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>87</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>91</b>
<b>A</b>	<b>Artigo 1</b>	<b>97</b>
<b>B</b>	<b>Artigo 2</b>	<b>105</b>
<b>C</b>	<b>Artigo 3</b>	<b>111</b>
<b>D</b>	<b>Artigo 4</b>	<b>121</b>
<b>E</b>	<b>MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA</b>	<b>127</b>
E.1	Teoria Hartree-Fock . . . . .	127
E.2	Teoria do Funcional de Densidade (DFT) . . . . .	137
E.2.1	Teorema de Hohenberg-Kohn . . . . .	137
E.2.2	O funcional de Kohn-Sham . . . . .	139
E.2.3	Os Funcionais de Troca e de Correlação . . . . .	141
E.3	Métodos <i>Ab initio</i> e Semi-empíricos . . . . .	145
E.3.1	Métodos Hückel Simples e Hückel Estendido . . . . .	146
E.3.2	Métodos AM1 e PM3 . . . . .	149

# CAPÍTULO 1

---

## INTRODUÇÃO

---

Telefones celulares, CD *players*, câmeras de vídeo e toda tecnologia conhecida por nós hoje deve-se ao resultado do contínuo processo de miniaturização dos componentes eletrônicos. Dispositivos menores, mais leves e mais eficientes são fabricados anualmente, em grande parte devido ao contínuo avanço da micro, e atualmente, nanotecnologias.

Entre os materiais utilizados atualmente na confecção de nanodispositivos temos os nanotubos de carbono. Esses novos materiais descobertos em 1991 [1] constituem-se de estruturas unidimensionais formadas por folhas de grafite enroladas em diversas direções. Os pedaços de grafite podem estar enrolados individualmente ou formar estruturas concêntricas com dois ou mais tubos. A característica principal que torna os nanotubos tão especiais do ponto de vista tecnológico está relacionada às suas propriedades eletrônicas. Diferentemente do grafite, os nanotubos de carbono terão essas propriedades modificadas dependendo da direção na qual as folhas de grafite são enroladas. Essa direção é determinada por um vetor denominado vetor chiral,  $\vec{C}_h = (n, m)$ , que é definido a partir dos vetores de base  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  para o grafite 2D. Esse vetor também divide os nanotubos em três grupos: os conhecidos como *armchair* ( $n = m$ ); os denominados *zig-zag* ( $m = 0$ ) (ambos nanotubos de alta simetria); e os demais que denominam-se quirais ( $n \neq m$ ). Segundo estudos baseados na teoria *Tight Binding* esses três grupos dividir-se-iam em materiais metálicos ou semicondutores dependendo de sua quiralidade (direção de

enrolamento) e diâmetro.

Essa característica peculiar de ajuste das propriedades eletrônicas de acordo com a geometria, somada às dimensões reduzidas, gerou uma grande corrida tecnológica com o objetivo de se desenvolver dispositivos a partir de nanotubos. Entre os nanodispositivos estudados atualmente, podemos citar os nano-armazenadores de argônio [2] e hidrogênio [3]. Esses nanodispositivos utilizam-se do fato dos nanotubos serem estruturas ocas. Na Figura 1.1 podemos observar a armazenagem do gás argônio em nanotubos com diâmetros externos e internos variando entre 20 a 150 nm e 10 a 60 nm. A adsorção das moléculas de gás pelas paredes constitui um fator de grande importância para aumentar a capacidade de armazenamento. Também foi verificado que esses processos são reversíveis.

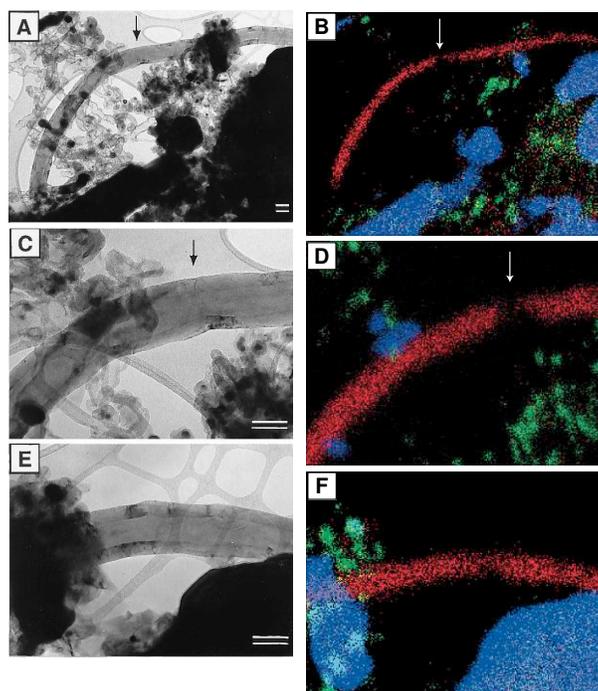


Figura 1.1: Imagem via microscopia TEM (à esquerda) e mapeamento via raio X (à direita) de nanotubos de carbono preenchidos com argônio. Em vermelho temos as emissões de raios X devido ao argônico; em verde e azul temos as emissões devido às partículas de ferro e zinco, respectivamente. As setas indicam a descontinuidade dos tubos, mostrando que o gás encontra-se armazenado em vários compartimentos [2].

Outra aplicação tecnológica interessante refere-se à utilização dos nanotubos como sensores de gás. A modificação das propriedades de condução dos nanotubos mediante a presença de

espécies químicas possibilitou o desenvolvimento de alguns protótipos. Sensores de  $\text{NO}_2$  e  $\text{NH}_3$  [4] não só a detectaram como distinguiram o tipo de molécula na amostra de gás (Fig. 1.2).

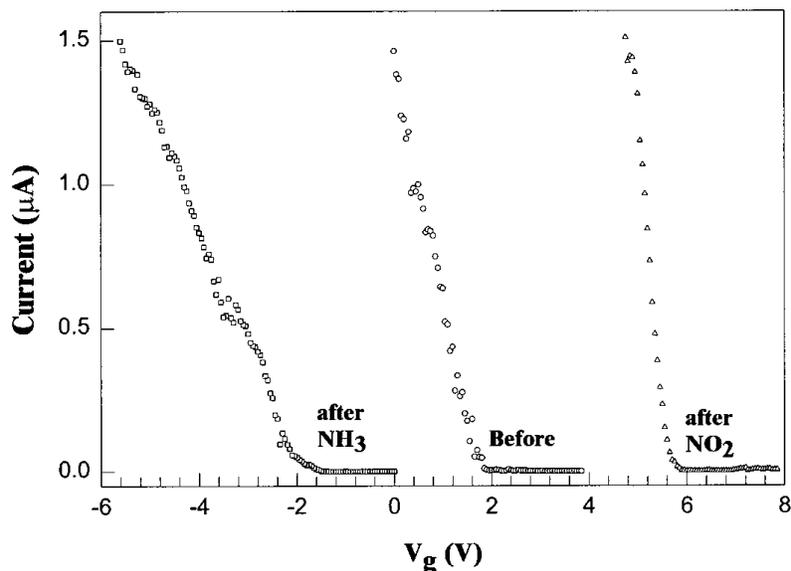


Figura 1.2: Curvas de corrente versus tensão antes (círculos) da exposição de nanotubos de carbono ao gás  $\text{NO}_2$ ; depois da exposição ao mesmo gás (triângulos); e também na presença do gás  $\text{NH}_3$  (quadrados). O experimento também mostrou que esses ciclos são reversíveis [4].

Podemos citar também estudos referentes à utilização de nanotubos como pinças [5] e pontas de microscópio [6]. Contudo, dentre todas as pesquisas na área tecnológica, as que recebem mais atenção relacionam-se ao desenvolvimento de dispositivos eletrônicos (dispositivos emissores por efeito de campo (FEDs), diodos e transistores). Um exemplo de nanodispositivo desenvolvido é mostrado na Figura 1.3: um chip de dimensões  $4 \times 4 \text{ mm}^2$  que possui aproximadamente 100 dispositivos constituídos por nanotubos de carbono [7]. Na Fig. 1.4 mostramos o resultado de um experimento o qual utilizou-se da combinação nanotransistores baseados em nanotubos. A combinação de vários desses transistores em paralelo e em série permitiu a obtenção de portas lógicas do tipo OR, NOR, NAND e AND.

As propriedades emissoras dos nanotubos também têm sido extensivamente estudadas, principalmente no que se refere à fabricação de dispositivos emissores por efeito de campo (FEDs) [8, 9, 10]. Na Figura 1.5 apresentamos um exemplo de display colorido de 4,5 polegadas que

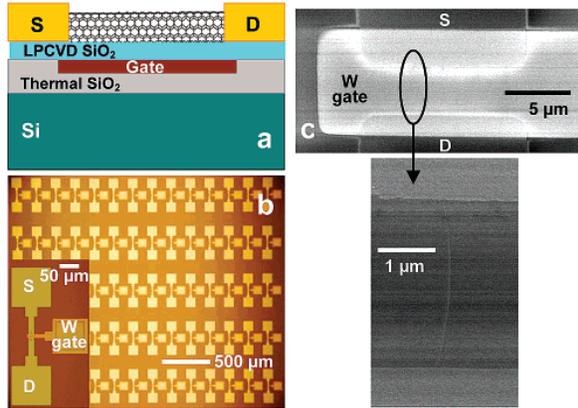


Figura 1.3: (a) Esquema representativo de um transistor construído a partir de um nanotubo monocamada (SWNT-FET); (b) Imagem de uma rede de SWNT-FETs. No detalhe temos a imagem de um dos transistores mostrando o gate (W); (c) Imagem de uma microscopia SEM para um dos SWNT-FETs [7].

utiliza-se das propriedades emissoras de nanotubos [11].

Além das pesquisas realizadas em nanotubos de carbono puros e estruturalmente perfeitos, podemos encontrar também muitos trabalhos relacionados à dopagem de nanotubos de carbono por outras espécies químicas. Nanotubos formados por outros elementos como  $WS_2$  [12, 13, 14, 15, 16, 18, 19],  $MoS_2$  [12, 13, 14, 15, 17],  $TiO_2$  [20, 21, 22] procuram intensificar ou não as propriedades físico-químicas já encontradas em nanotubos de carbono.

O nitrogênio e o boro podem ser considerados candidatos naturais para o processo de dopagem em nanotubos. Os átomos do nitrogênio atuam na rede gráfica como doadores de

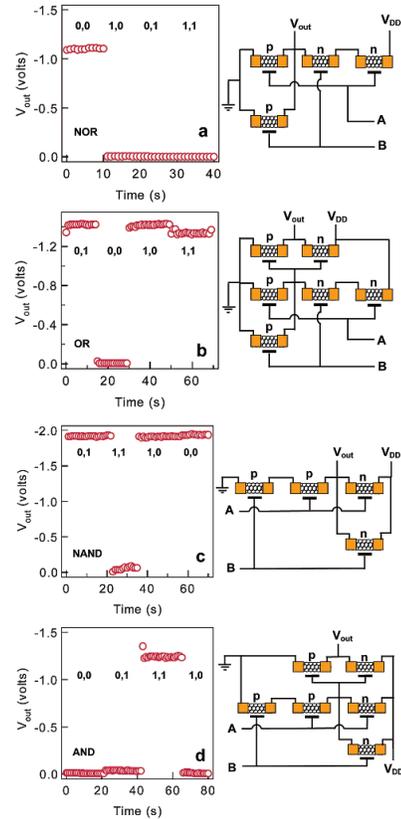


Figura 1.4: Portas lógicas feitas a partir da combinação em série e em paralelo de vários SWNT-FETs. Sinais de saída característicos (à esquerda) e esquemas representativos (à direita) das portas (a) NOR, (b) OR, (c) NAND e (d) AND [7].

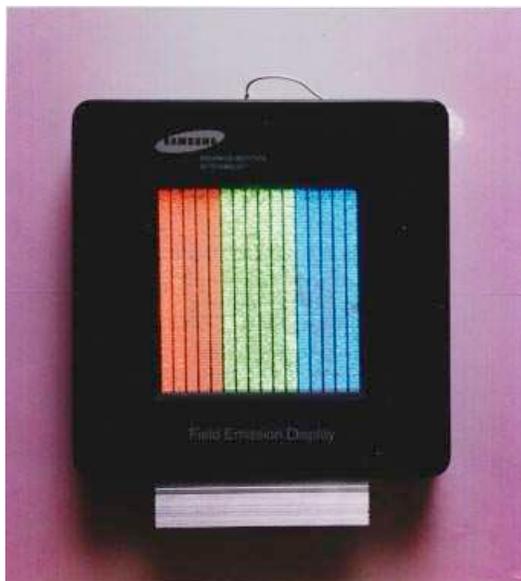


Figura 1.5: Protótipo de um display construído a partir de um dispositivo por efeito de campo baseado em nanotubos monocamada (SWNT-FED) [11].

elétrons. Já o boro atuaria como um "doador" de cargas positivas (buracos). A dopagem com um desses elementos criaria estados devido aos elétrons/buracos inseridos próximos ao nível de Fermi, o que modificaria de maneira simples as propriedades eletrônicas dos nanotubos. Assim, podemos ter nanotubos  $CN_x$ ,  $CB_y$  ou  $B_xC_yN_z$  [25, 26, 27, 28, 29, 30], além de estruturas formadas apenas por átomos de boro e nitrogênio (BN).

As diferenças entre nanotubos C,  $CB_y$  e  $CN_x$  são evidentes desde a observação de sua morfologia. Nanotubos de carbono apresentam paredes tubulares perfeitas e podem ser monocamada ou multi-camadas. Nanotubos com boro e nitrogênio são estruturas multi-camadas. Nanotubos de nitreto de carbono ( $CN_x$ ) apresentam paredes irregulares além de vários compartimentos ao longo de seu comprimento. Essa estrutura tipo **bambu** (Fig. 1.6) depende principalmente da concentração de nitrogênio nos tubos. O nitrogênio também modifica as propriedades mecânicas tanto de filmes de carbono amorfo (a-C) [23] como de nanotubos [24], tornando-os mais duros. Protótipos de FEDs construídos com nanotubos  $CN_x$  mostraram que suas propriedades emissoras podem ser ativadas utilizando-se campos menores que os utilizados

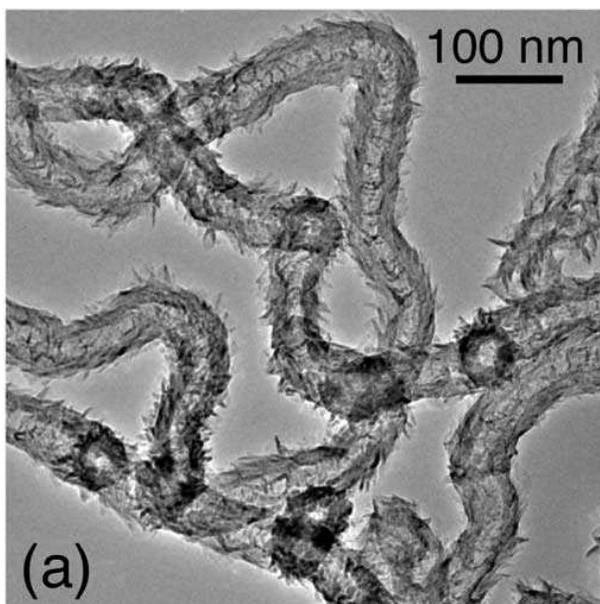


Figura 1.6: Micrografia TEM de nanotubos de nitreto de carbono crescidos via técnica HF-CVD (*Hot filament-CVD*). Observe os defeitos nas paredes do tubo e a estrutura compartimentalizada tipo bambu [31].

para o caso de nanotubos de carbono puro [30, 31, 32]. Além disso, observou-se uma grande estabilidade das correntes produzidas por nanotubos  $CN_x$  se comparadas às produzidas por nanotubos  $CN_xB_y$  durante o mesmo experimento [30].

Concluimos que, do ponto de vista tecnológico, a dopagem com nitrogênio é uma via interessante para se tentar controlar as propriedades eletrônicas e mecânicas de nanotubos. Todavia, tanto para nanotubos de carbono puros como dopados, a relação entre as propriedades eletrônicas e a estrutura dos tubos ainda não foi compreendida. Não se entende, por exemplo, como a quiralidade e o diâmetro influenciariam o aumento da corrente que flui por esses tubos.

A hibridização  $sp^2$  da rede de átomos de carbono ainda abre possibilidades para uma variedade de formas diferentes das puramente tubulares encontradas em nanotubos. Junções tipo Y (Fig. 1.7), T ou L formadas por nanotubos de mesma quiralidade (ou não) são fonte de pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de junções intermoleculares. Essas formas ampliam ainda mais as possibilidades na criação de nanodispositivos. Junções metal-metal, metal-semicondutor e semicondutor-semicondutor têm sido estudadas tanto do ponto de vista teórico como experimental [33, 34, 35, 36, 37]. Teoricamente, uma das propostas para se criar essas nanojunções, seria através da introdução de defeitos topológicos. Anéis pentagonais, heptago-

nais ou octagonais seriam introduzidos na rede hexagonal conectando dois ou mais nanotubos. Propriedades retificadoras dessas junções têm sido demonstradas teórica e experimentalmente.

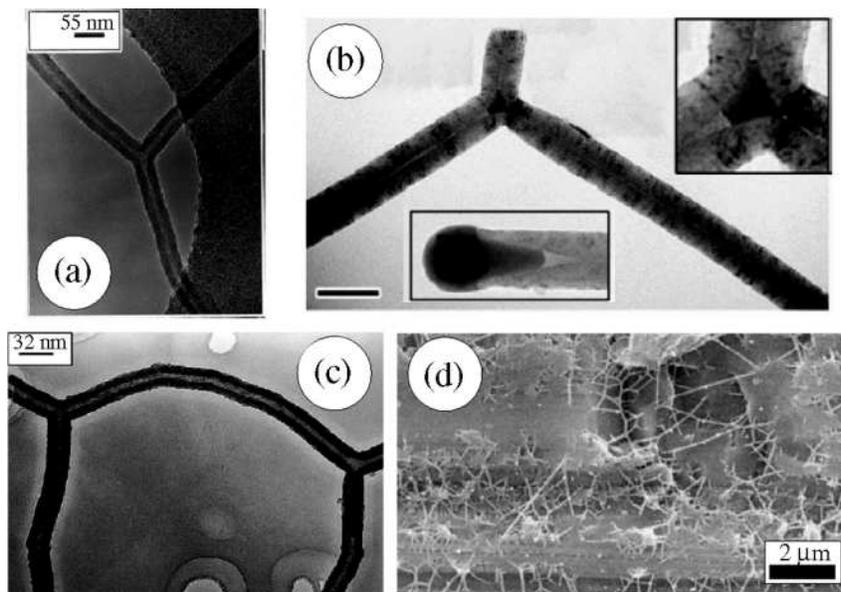


Figura 1.7: Alguns exemplos de junções Y crescidas via técnica CVD: (a) junção Y de multicamada; (b) partícula catalizadora mostrada na região da junção (veja detalhe); (c) exemplo de uma junção dupla; (d) microscopia SEM mostrando várias junções de um mesmo filme [39].

Entretanto, a produção em larga escala e a possibilidade da criação de nanodispositivos baseados em nanotubos de carbono (puros ou dopados) ainda constituem um grande desafio tecnológico. Atualmente muitos trabalhos são realizados com o objetivo de se compreender os processos de crescimento tanto de nanotubos estruturalmente perfeitos como de nanojunções. Resultados controversos sobre a relação entre a morfologia e as propriedades físico-químicas dos nanotubos mostram-se outro obstáculo para a compreensão e desenvolvimento de nanodispositivos [40, 41, 42]. Propriedades de contato metal-nanotubo também não são totalmente compreendidas. Em muitos casos, o comportamento retificador encontrado em nanotubos é atribuído a barreira Schottky criada devido à interface metal-nanotubo.

Dentro desse contexto é que se desenvolveu o presente trabalho. Nessa tese apresentaremos os resultados teóricos relacionados aos cálculos da morfologia e propriedades eletrônicas de nanotubos de carbono (NTC) e nanotubos de nitreto de carbono ( $\text{NTCN}_x$ ). Os principais pontos estudados a essa tese referem-se: (i) ao estudo da geometria e da origem dos *gaps*

---

em nanotubos de carbono "metálicos"; (ii) ao estudo da influência do nitrogênio sobre as propriedades estruturais dos nanotubos de nitreto de carbono; (iii) à análise da modificação das propriedades eletrônicas devido ao nitrogênio substitucional em nanotubos; (iv) ao estudo do ambiente químico em filmes  $CN_x$ .

No Capítulo **2** será feita a descrição do modelo empregado para as propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos de carbono segundo a Teoria *Tight Binding*. Nos Capítulos de **3** a **5** abordaremos os resultados teóricos referentes aos pontos destacados no parágrafo anterior. No Capítulo **6**, apresentaremos as conclusões. Uma revisão dos aspectos básicos dos métodos utilizados nas simulações das moléculas estudadas encontram-se no Apêndice **E**.

---

# ESTRUTURA ELETRÔNICA DE MATERIAIS DE CARBONO

---

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

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

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

## 2.1 Hibridização do átomo de carbono

O átomo de carbono é, sem dúvida, um dos mais versáteis elementos da tabela periódica. Devido a isso, podemos ter sua presença tanto em materiais inorgânicos como orgânicos - inclusive na estrutura do DNA. O elemento carbono é o sexto na tabela periódica no topo da IV coluna, ao lado do qual encontram-se o boro e o nitrogênio. O átomo de carbono possui 6 elétrons ( $Z = 6$ ) e a estrutura eletrônica do estado fundamental é  $1s^2 2s^2 2p^2$ . No orbital  $1s^2$  encontramos os elétrons fortemente ligados, chamados elétrons de caroço. Os 4 elétrons

restantes ocupam os orbitais atômicos  $2s^2 2p^2$  e são denominados elétrons de valência. Devido à diferença de energia entre os níveis 2s e 2p ser pequena, se comparada à energia das ligações químicas, esses podem facilmente se combinar. Esta combinação é chamada hibridização  $sp^n$  dos orbitais do átomo de carbono<sup>1</sup>. Existem três possíveis hibridizações no caso do carbono:  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . Um exemplo de material formado por carbono que apresenta a hibridização  $sp$  é o acetileno ( $HC \equiv CH$ ). Essa é uma molécula linear cuja tripla ligação corresponde a uma ligação  $\sigma$  - ao longo do plano da molécula - e duas ligações  $\pi$  perpendiculares ao plano da molécula e formadas pelos orbitais  $p_y$  e  $p_z$ . O etileno ( $H_2C = CH_2$ ) apresenta a hibridização  $sp^2$ . A dupla ligação é formada por uma ligação  $\sigma$  - ao longo do plano xy da molécula mais um orbital  $\pi$  para cada átomo de carbono perpendicular ao plano xy. A molécula de metano ( $CH_4$ ) é um exemplo da hibridização  $sp^3$ . Nesse caso, temos quatro orbitais  $\sigma$  ao longo das ligações entre o carbono e os hidrogênios. Esta molécula apresenta-se espacialmente numa estrutura tetragonal estando o átomo de carbono ao centro.

Essa disponibilidade de ligações também possibilita a combinação dos átomos de carbono com outros elementos multiplicando ainda mais o número de materiais com as mais diversas propriedades físico-químicas. Além do acetileno, etileno e metano, o carbono pode constituir estruturas mais complexas como: grafite, diamante, fulerenos, nanotubos de carbono, entre outros. Nesse capítulo, nosso interesse se concentra nos nanotubos de carbono que apresentam ligações  $sp^2$ .

Muitos autores apresentam os nanotubos de carbono como folhas de grafite enroladas. Devido a isso, as propriedades desse novo tipo de material foram derivadas teoricamente a partir do que se sabe sobre as propriedades do grafite. Como introdução, seguiremos essa mesma abordagem utilizando-nos dos mesmos modelos teóricos usados para o grafite para estudar os nanotubos de carbono.

---

<sup>1</sup>É comum utilizar o termo "ligações  $sp^3$ " do carbono para nos referirmos à combinação dos orbitais atômicos desse átomo que geram o orbital híbrido  $sp^3$ . Algumas vezes durante o texto, utilizaremos essa expressão.

## 2.2 O Grafite

A estrutura cristalina ideal do grafite consiste de átomos de carbono ligados formando uma rede hexagonal planar, cada uma dessas empilhada sobre as outras, formando assim uma estrutura tridimensional (Fig 2.1). Cada dois planos adjacentes se encontram deslocados de forma que um átomo do primeiro plano encontra-se no centro do hexágono do segundo plano. Podemos então definir um plano basal **ab** e um eixo **c** na direção em que os planos estão empilhados. A distância mínima entre dois átomos de carbono no plano basal  $a_0$  é 1,42 Å. O

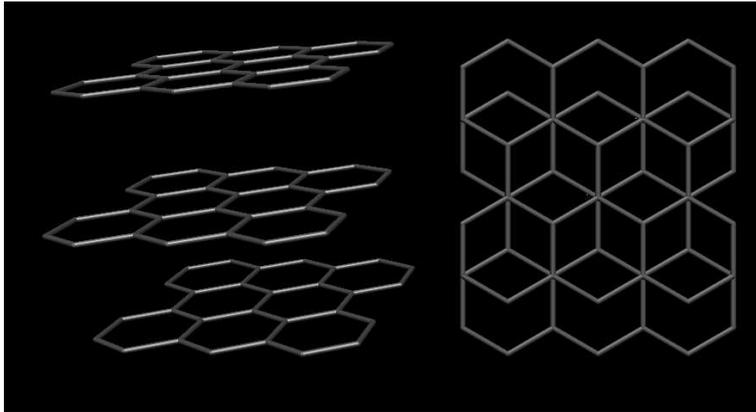


Figura 2.1: Estrutura cristalina do grafite.

parâmetro de rede ao longo do eixo **c** ( $c_0$ ) é 6,71 Å e a distância entre dois planos adjacentes  $c_0/2$  é 3,35 Å. É essa estrutura que faz com que o grafite seja um material anisotrópico, apresentando um comportamento semimetálico no seu plano basal (**ab**) e baixa condutividade elétrica ao longo da direção axial **c**.

Pelos dados de sua estrutura cristalina, podemos observar que a distância entre dois planos adjacentes é mais que o dobro da distância entre dois átomos vizinhos localizados no mesmo plano basal. Sendo assim, podemos considerar que as interações entre átomos de diferentes camadas são pequenas se comparadas com as interações entre átomos do mesmo plano. Assim, para estudarmos as propriedades eletrônicas do grafite podemos utilizar uma aproximação onde substituímos a estrutura tridimensional do grafite (**grafite 3D**) por uma estrutura bidimensional (**grafite 2D** ou **grafeno**) que se estende ao longo do plano **ab**.

Observando um dos planos do grafite podemos definir a célula unitária com dois átomos na base (**A** e **B**) cuja distância entre eles é  $r_0$ . A célula unitária no espaço real está representada na Figura 2.2 pelo plano formado pelos pontos **XYZW**. Os vetores da rede de Bravais são dados por:

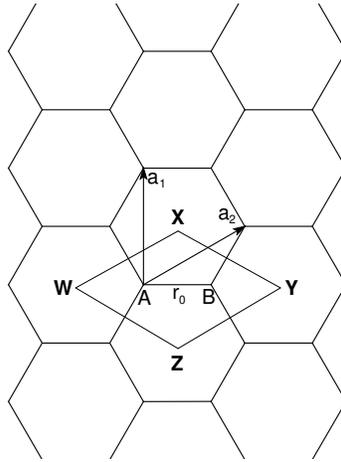


Figura 2.2: Vetores no espaço real e rede de Bravais para o grafite.

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 \quad (2.1)$$

Os vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são vetores unitários da rede hexagonal no espaço real, podendo ser expressos em termos das coordenadas cartesianas  $(x, y)$ :

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right)a \\ \vec{a}_2 &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right)a \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde  $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = r_0\sqrt{3} = 2.46\text{\AA}$ . Podemos definir também a primeira Zona de Brillouin para o grafite bidimensional. Observa-se pela Figura 2.3 que a rede no espaço recíproco do grafite é uma rede hexagonal. Nela podemos definir o vetor  $\vec{k}$  como:

$$\vec{k} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 \quad (2.3)$$

Os valores dos vetores unitários  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  em coordenadas cartesianas são:

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right) \\ \vec{b}_2 &= \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Os vetores  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  da rede recíproca estão girados de  $90^\circ$  em relação aos vetores unitários da rede no espaço real. Para a rede hexagonal recíproca do grafite definimos os três pontos de alta simetria  $\Gamma$ ,  $K$  e  $M$ , (Figura 2.3). A relação de dispersão para o grafite **2D** é calculada ao longo do perímetro do triângulo formado por esses três pontos.

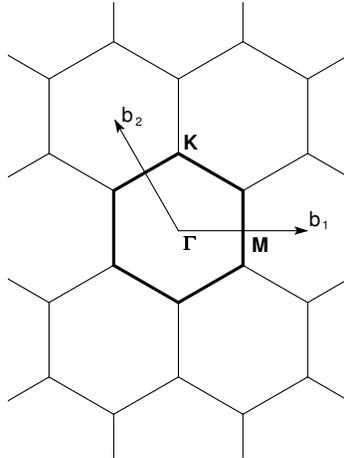


Figura 2.3: Pontos de alta simetria na primeira Zona de Brillouin do grafite.

O carbono possui quatro elétrons de valência. Devido à hibridização  $sp^2$  do grafite, três elétrons estão fortemente ligados (ligações  $\sigma$ ) e o quarto elétron encontra-se no orbital  $2p_z$

perpendicular ao plano basal **ab**. Este elétron não é tão fortemente ligado quanto os três primeiros.

Se estamos interessados em estudar processos de condução eletrônica num material com as características do grafite, podemos utilizar um modelo onde somente o quarto elétron deve ter papel importante na condução, já que os outros encontram-se fortemente ligados e não devem ter tanta mobilidade ao longo do material. Em outras palavras, nesse modelo, o grafite apresentará apenas um elétron de valência. Como as funções  $2p_z$  são direcionais e bem localizadas, podemos também considerar desprezível o recobrimento entre os orbitais  $2p_z$  quando pertencentes a átomos diferentes.

Devido a essas características, um modelo utilizado para se estudar as propriedades eletrônicas do grafite (e depois dos nanotubos) baseia-se na Teoria *Tight-Binding*. Nesse modelo não leva em conta a interação Coulombiana entre elétrons. As funções de onda eletrônicas são dadas pelas funções de Bloch que correspondem à solução da Equação de Schrödinger para um potencial periódico:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \sum b_n \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (2.5)$$

Como o grafite **2D** apresenta dois átomos na base (Fig. 2.2), a função de onda total será uma combinação linear dos orbitais atômicos centrados nos átomos **A** e **B**.

Pela resolução da equação de Schrödinger, chegamos à relação de dispersão de energia para o plano de grafite.

$$E = E_0 \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos^2 \left( k_y \frac{a}{2} \right) + 4 \cos \left( k_y \frac{a}{2} \right) \cos \left( k_x \frac{a}{2\sqrt{3}} \right)} \quad (2.6)$$

Nessa equação  $E_0$  é a energia referente aos níveis **2p** dos átomos de carbono. O termo de *hopping*  $\gamma_0$  é o mesmo para todos os átomos já que a estrutura não apresenta diferenças entre as ligações **C-C**.

Na figura 2.4 (acima), temos a relação de dispersão para o grafite em relação às direções  $\vec{k}_x$  e  $\vec{k}_y$ . Na figura 2.4 (abaixo) vemos a projeção da relação de dispersão em **3D** nas direções  $\Gamma MK$ .

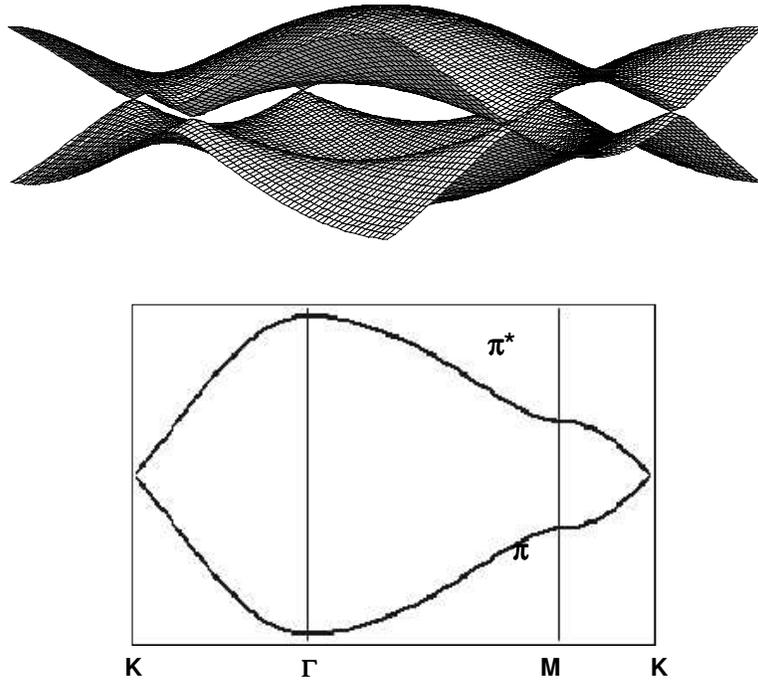


Figura 2.4: Relação de dispersão do grafite.

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

Usando os conceitos básicos discutidos para ao grafite bidimensional nessa seção, discutiremos a seguir o modelo proposto por M. S. Dresselhaus e colaboradores [43] para a estrutura e propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono de uma camada.

## 2.3 Nanotubos de Carbono

Nanotubos de carbono podem ser descritos como folhas de grafite enroladas no formato de cilindros. Essas folhas de grafite podem formar estruturas variadas. Podemos ter nanotubos

formados apenas por uma folha de grafite (*single-wall carbon nanotubes*) e várias folhas de grafite enroladas formando uma estrutura tipo cabo coaxial (*multi-wall carbon nanotubes*). Estamos interessados no estudo das propriedades dos nanotubos de uma camada. Nanotubos monocamada, podem ser simétricos (ou nanotubos aquirais) e os nanotubos assimétricos (ou quirais<sup>2</sup>). Entre os nanotubos aquirais temos os nanotubos *zig-zag* e *armchair* (Fig. 2.5). Os nanotubos quirais exibem uma simetria espiral ao longo do eixo de simetria, como mostra a Figura 2.5 (c). Além das variações de geometria citadas, os nanotubos podem ser fechados por diferentes estruturas.

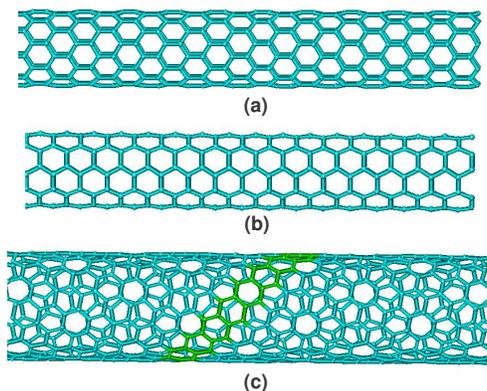


Figura 2.5: Exemplos de nanotubos de carbono: (a) zig-zag, (b) armchair e (c) quiral.

Portanto, a geometria e nomenclatura dos nanotubos de carbono depende de como eles são enrolados. Segundo o modelo desenvolvido por M.S. Dresselhaus e colaboradores [43], o qual se baseia no modelo para o grafite **2D**, as propriedades eletrônicas dos nanotubos também variam com a geometria.

Na Figura 2.6 temos o plano de grafite em duas dimensões onde estão indicados os vetores de base  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . A partir desses dois vetores, podemos definir um terceiro vetor  $\vec{C}_h$ , o qual

<sup>2</sup>Uma molécula quiral (do grego *cheir*, mão) é uma molécula que não se superpõe à sua imagem especular. As moléculas quirais são opticamente ativas no sentido de provocarem a rotação do plano de polarização da luz. Uma molécula quiral e a sua imagem especular constituem um par de enantiômeros, isômeros que giram o plano de polarização da luz em sentidos opostos.

indica como o nanotubo é enrolado. Este é denominado **vetor quiral** e pode ser expresso em termos dos vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  como:

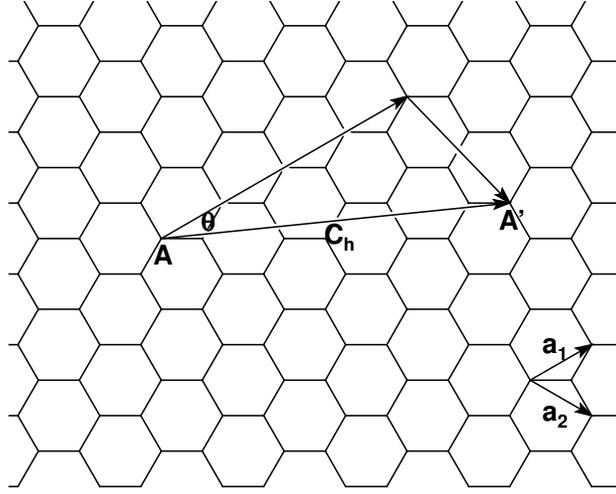


Figura 2.6: Determinação do vetor Chiral  $\vec{C}_h$ .

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (2.7)$$

$\mathbf{n}$  e  $\mathbf{m}$  são inteiros.

O ângulo entre o vetor  $\vec{C}_h$  e o vetor de base  $\vec{a}_1$  é denominado ângulo quiral  $\theta$ . O valor desse ângulo pode variar entre  $0^\circ$  e  $30^\circ$ .

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

$$\vec{C}_h \equiv (n, m) \quad (0 \leq |m| \leq n) \quad (2.8)$$

Para o modelo desenvolvido para os nanotubos [43], os índices  $\mathbf{n}$  e  $\mathbf{m}$  definem não só a geometria como várias propriedades dos nanotubos. Podemos definir o diâmetro de um nanotubo a partir do vetor quiral  $\vec{C}_h$  e, por consequência, a partir dos índices  $\mathbf{n}$  e  $\mathbf{m}$ . O comprimento do vetor quiral é o perímetro da base do cilindro, portanto:

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} \quad (2.9)$$

ou

$$d_t = \frac{r_0 \sqrt{3} \sqrt{n^2 + n \cdot m + m^2}}{\pi} \quad (2.10)$$

O ângulo chiral  $\theta$  a partir dos índices  $\mathbf{n}$  e  $\mathbf{m}$  pode ser escrito como:

$$\theta = \cos^{-1} \frac{n + m/2}{\sqrt{n^2 + n \cdot m + m^2}} \quad (2.11)$$

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

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

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \quad (2.12)$$

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

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R}$$

$$t_2 = -\frac{2n+m}{d_R} \quad (2.13)$$

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

Seja  $\mathbf{d}$  o **MDC** entre os índices  $\mathbf{n}$  e  $\mathbf{m}$ . Podemos determinar  $d_R$  a partir de  $\mathbf{d}$  pela seguinte relação:

$$d_R = \begin{cases} d & \text{se } n-m \text{ não for múltiplo de } 3d \\ 3d & \text{se } n-m \text{ for múltiplo de } 3d \end{cases} \quad (2.14)$$

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

$$\vec{T} = (4, -5) \quad (2.15)$$

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

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

$$\frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2}{d_R}(n^2 + n \cdot m + m^2) = N \quad (2.16)$$

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

A célula unitária no espaço real de um nanotubo é um retângulo gerado pelos vetor quiral  $\vec{C}_h$  e de translação  $\vec{T}$  (veja Fig. 2.7). Desde que há  $2\mathbf{N}$  átomos de carbono nesta célula unitária, teremos  $\mathbf{N}$  pares de bandas  $\pi$  divididas em ligantes e anti-ligantes.

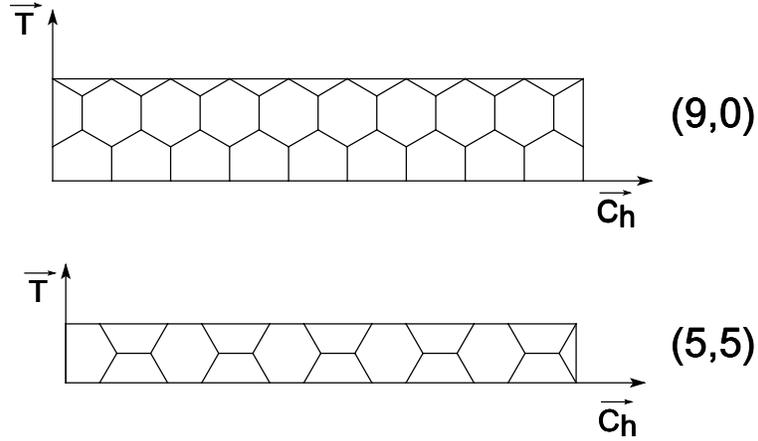


Figura 2.7: Células unitárias dos nanotubos (9,0) e (5,5) determinadas pelos vetores  $\vec{T}$  e  $\vec{C}_h$ .

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

$$R_i \cdot k_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.17)$$

Usando a expressão 2.13 e as relações:

$$\begin{aligned} \vec{C}_h \cdot \vec{k}_1 &= 2\pi \\ \vec{C}_h \cdot \vec{k}_2 &= 0 \end{aligned} \quad (2.18)$$

$$\begin{aligned} \vec{T} \cdot \vec{k}_1 &= 0 \\ \vec{T} \cdot \vec{k}_2 &= 2\pi \end{aligned} \quad (2.19)$$

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

$$\begin{aligned}\vec{k}_1 &= \frac{1}{N}(t_1\vec{b}_2 - t_2\vec{b}_1) \\ \vec{k}_2 &= \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2)\end{aligned}\quad (2.20)$$

onde  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  são os vetores da rede recíproca do grafite **2D** cujos valores em coordenadas (x,y) são dados pelas equações 2.5.

A primeira zona de *Brillouin* de um grafite 2D é um hexágono girado de  $90^\circ$  em relação à rede no espaço real. A primeira zona de *Brillouin* (ZB) de um nanotubo é bem diferente. Como o nanotubo é uma estrutura unidimensional, sua primeira zona de *Brillouin* também deve ser unidimensional e estender-se ao longo do comprimento do tubo. A 1ª **ZB** (paralela ao eixo do tubo) é um segmento de reta que se repete N vezes devido à periodicidade ao longo da direção circunferencial. Se projetarmos a 1ª **ZB** de um nanotubo (5,5) na 1ª **ZB** do grafite veremos que a mesma será cortada por 10 segmentos de reta (Fig. 2.8). Isso é o mesmo que dobrar 10 vezes a 1ª **ZB** do grafite.

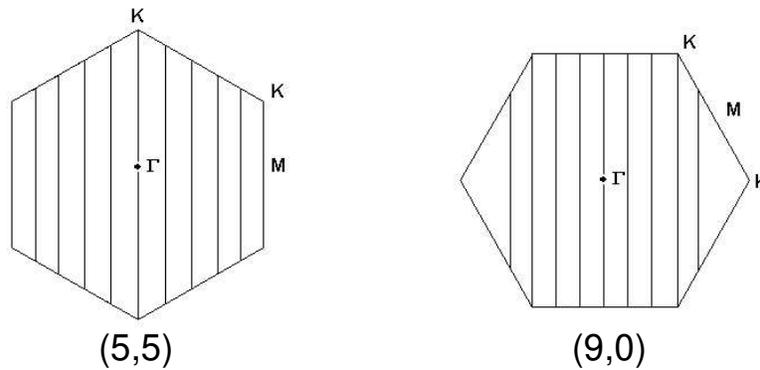


Figura 2.8: Valores permitidos dos vetores  $k$  projetados na primeira Zona de Brillouin do Grafite para os nanotubos (5,5) e (9,0).

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

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

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

$$\vec{k}_x \cdot \vec{C}_h = |\vec{k}_x| |\vec{C}_h| \cos\theta \quad (2.21)$$

Pelo Teorema de Bloch:

$$\vec{k} \cdot \vec{C}_h = 2\pi q \quad (2.22)$$

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

$$\begin{aligned} \vec{k}_x \cdot \vec{C}_h &= |\vec{k}_x| n\sqrt{3}a \\ 2\pi q &= |\vec{k}_x| n\sqrt{3}a \\ |\vec{k}_x| &= \frac{2\pi q}{n\sqrt{3}a} \end{aligned} \quad (2.23)$$

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

$$|\vec{k}_y| = \frac{2\pi q}{na} \quad (2.24)$$

Substituindo os valores de  $\vec{k}_i$  dados pelas equações 2.23 e 2.24 na relação de dispersão para o grafite 2D, podemos derivar as relações de dispersão para os nanotubos de alta simetria (*armchair* e *zig-zag*):

1) *armchair*

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

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

2) *zig-zag*

$$E_{2D} \rightarrow E_{1D}(n, 0) = \pm\gamma_0 \left[ 1 \pm 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right) \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{q\pi}{n}\right) \right]^{1/2} \quad (2.26)$$

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

Nas equações 2.25 e 2.26 consideramos a energia dos orbitais 2p igual a zero  $E_0 = 0$ . Da mesma forma que para o grafite **2D**, o termo de *hopping* ( $\gamma_0$ ) é o mesmo para todos os átomos de carbono.

As relações de dispersão para os nanotubos (5,5), (9,0) e (10,0) são mostradas na Figura 2.9.

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

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

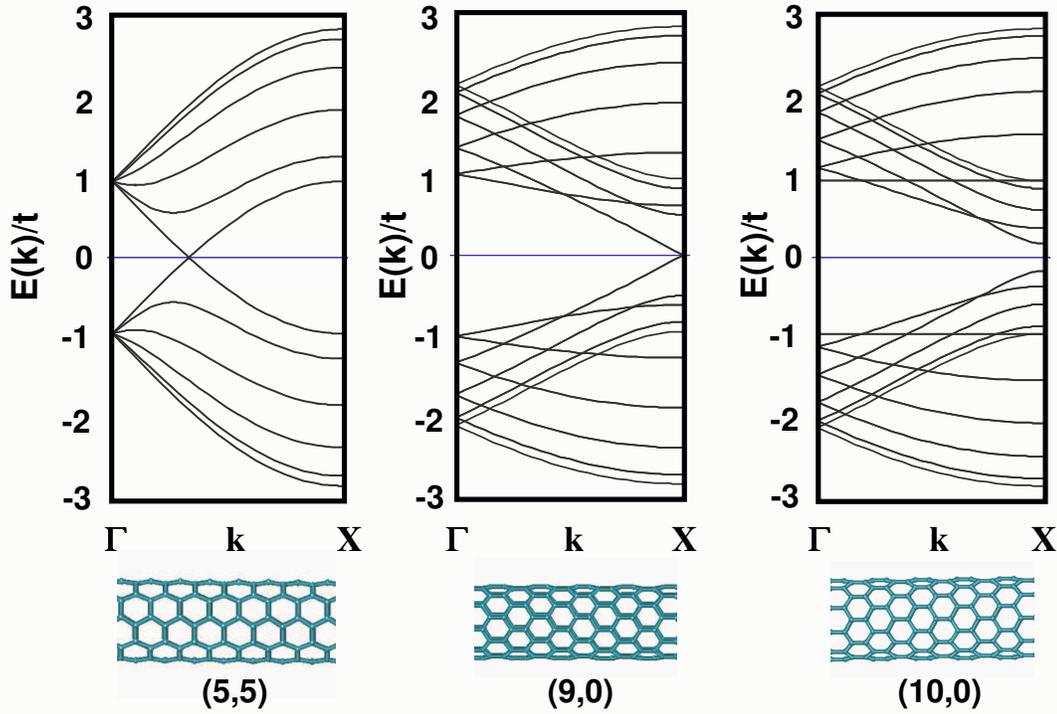


Figura 2.9: Relação de dispersão para alguns nanotubos de alta simetria. Da esquerda para a direita: nanotubos (5,5),(9,0) e (10,0).

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

Além disso, notamos que os nanotubos (5,5) e (9,0) são metálicos. Em ambos os casos as bandas se cruzam em  $E_k = 0$  porque a primeira ZB dos nanotubos *toca* o ponto  $\mathbf{K}$  da 1ª ZB do grafite 2D. No ponto  $\mathbf{K}$  as bandas de valência e condução são degeneradas para o grafite 2D (veja Fig. 2.4).

O nanotubo (10,0) por sua vez é um semicondutor, sua primeira ZB não corta a primeira ZB do grafite 2D no ponto  $\mathbf{K}$  como ocorre com os nanotubos (5,5) e (9,0).

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

$$|\vec{k}| = \frac{4\pi}{3a} \quad (2.27)$$

este ponto com relação aos vetores unitários  $\mathbf{x}$  e  $\mathbf{y}$  tem coordenadas (0,1):

$$\begin{aligned}\vec{C}_h \cdot \vec{k} &= \left[ na\hat{y} + \frac{ma}{2}(\sqrt{3}\hat{x} + \hat{y}) \right] \cdot \frac{4\pi}{3a}\hat{y} \\ \vec{C}_h \cdot \vec{k} &= 4\pi \left[ \frac{n}{3} + \frac{m}{6} \right] \\ \vec{C}_h \cdot \vec{k} &= 4\pi \left( \frac{2n+m}{6} \right)\end{aligned}\tag{2.28}$$

Pela relação 2.17, temos que  $\vec{C}_h \cdot \vec{k} = 2\pi q$ . Substituindo esse valor na equação 2.28, chegamos à relação que define se um nanotubo é metálico ou não:

$$2n + m = 3q\tag{2.29}$$

ou, de maneira equivalente:

$$n - m = 3q\tag{2.30}$$

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

Por essa relação verificamos que **1/3** dos nanotubos são metálicos e **2/3** são semicondutores. (Fig. 2.10)

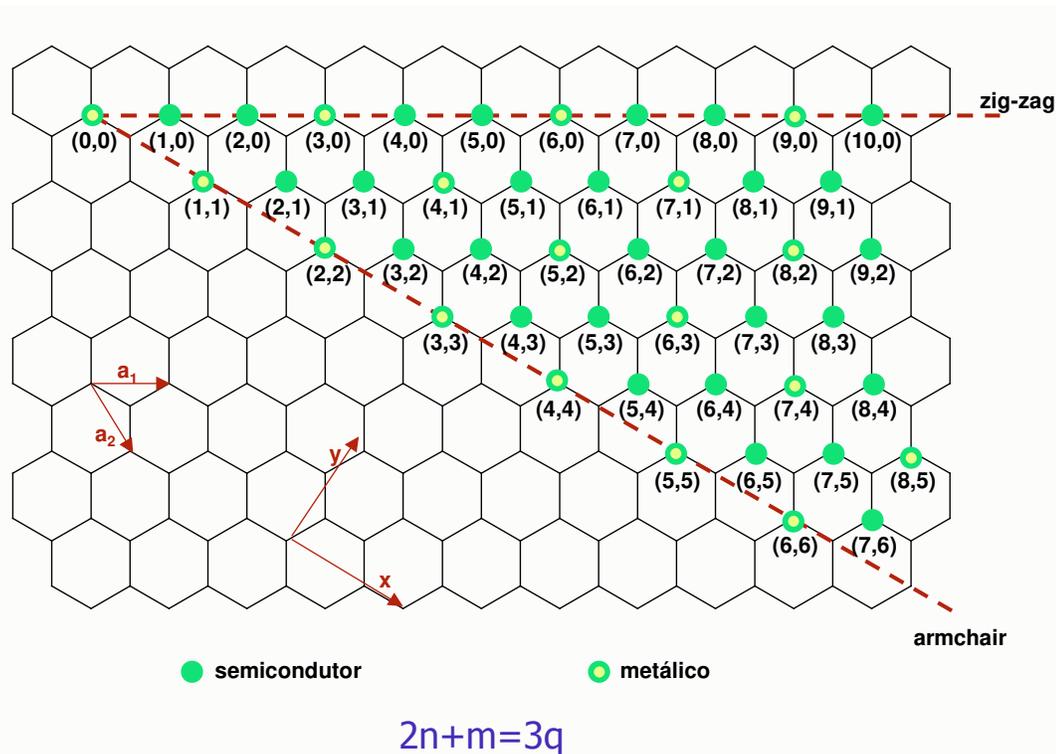


Figura 2.10: Resumo das propriedades condutoras para alguns tipos de nanotubo. Nesse vemos que a maioria dos nanotubos apresenta um comportamento semicondutor. Segundo o modelo descrito anteriormente,  $1/3$  dos nanotubos serão metálicos enquanto  $2/3$  serão semicondutores.

## 2.4 Distorção de Peierls em nanotubos de carbono

Em sistemas unidimensionais, quando os elétrons ocupam parcialmente a última da banda preenchida, o sistema torna-se instável com relação a distorções dos comprimentos de ligação da rede. Um exemplo de composto bem conhecido que apresenta esse tipo de comportamento é o **poliacetileno**.

O poliacetileno  $(CH)_x$ , constitui-se de uma cadeia linear simples formada por átomos de carbono e hidrogênio. Como pode ser visto pela Figura 2.11, a célula unitária do *trans*-poliacetileno não dimerizado é constituída por um único átomo (**A**). Como para a folha de grafite, o po-

liacetileno é um sistema cujos átomos de carbono apresentam a hibridização  $sp^2$ , possuindo, portanto, um elétron  $\pi$  por átomo de carbono. A primeira **ZB** é um segmento de reta no intervalo  $-\frac{a}{\pi} < k < \frac{a}{\pi}$ .

Temos então um modelo para um sistema unidimensional periódico onde as funções de Bloch para os átomos **A** equivalentes são dadas por:

$$\Phi_j(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_\alpha} e^{ikR_\alpha} \varphi(r - R_\alpha), \quad (\alpha = A) \quad (2.31)$$

onde a soma é realizada sobre as coordenadas dos átomos **A** no "sólido".

Resolvendo a equação para a energia do poliacetileno da mesma forma que foi resolvida para o grafite **2D**, chegamos à seguinte relação de dispersão para esse polímero:

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \varepsilon_{2p} \pm 2t \cos ka \quad (2.32)$$

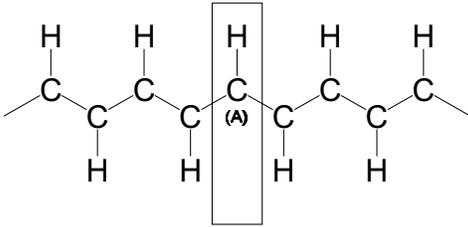


Figura 2.11: Célula unitária do *trans*-poliacetileno indicada pelo retângulo.

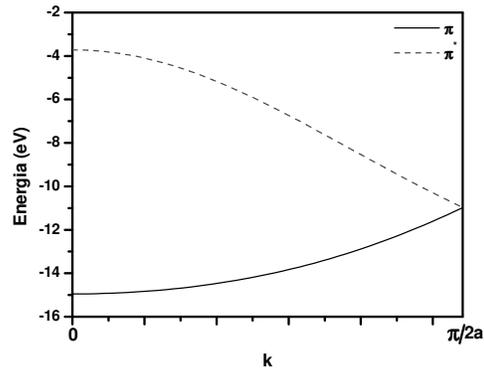


Figura 2.12: Relação de Dispersão para o *trans*-poliacetileno, calculada via EHT. Observe que as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  são degeneradas em  $k_F = \frac{\pi}{2a}$ .

No esquema de bandas reduzidas mostrado na Figura 2.12 vemos que o poliacetileno também apresenta as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  se tocando no ponto  $k = \frac{\pi}{2a}$ .

Assumamos agora que possa haver um deslocamento dos átomos **A** e **B** gerando uma alternância nas ligações como é mostrado na Figura 2.13.

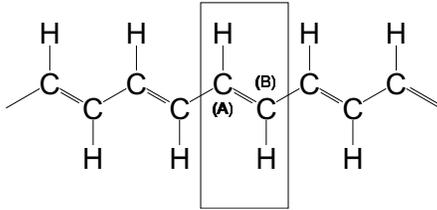


Figura 2.13: Célula unitária do *trans*-poliacetileno indicada pelo retângulo. Nessa nova célula, as ligações entre os átomos de carbono **A** e **B** não são mais equivalentes.

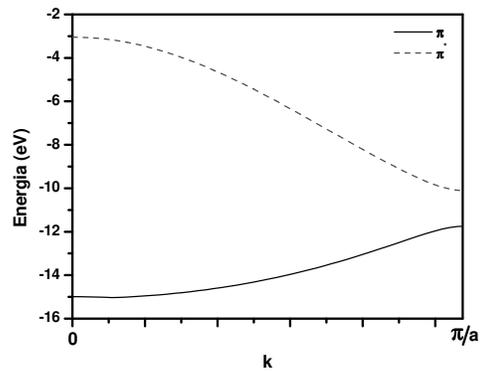


Figura 2.14: Relação de dispersão calculada via EHT para o *trans*-poliacetileno. Nesse caso, a geometria apresenta uma alternância de suas ligações. Devido a essa distorção em sua geometria, surge um gap em  $k_F = \pi/a$ .

Nesse processo, temos uma grande diminuição na energia eletrônica, que é superior ao aumento da energia elástica, resultando numa diminuição da energia total. Essa alternância é originada pelo grande acoplamento elétron-fônon existente nesse sistema.

Como as ligações não são equivalentes, geramos um gap em  $k = \frac{\pi}{a}$ . Essa deformação na rede que resulta num sistema unidimensional energeticamente mais estável é denominado Distorção de Peierls. Sua consequência imediata é que nenhum sistema unidimensional apresenta comportamento metálico. Segundo a teoria **TB** para o Poliacetileno, o gap existente devido à alternância entre as ligações teria um valor estimado entre 1 e 2 eV, fazendo com que o poliacetileno tenha um comportamento semicondutor.

Nanotubos de carbono são sistemas unidimensionais. Espera-se, então que esses novos materiais também sejam instáveis sob o efeito de distorções em sua rede. Na Figura 2.15 temos três exemplos que representam as possíveis estruturas de alternância entre as ligações C-C, sendo que a estrutura à direita representa uma alternância entre as ligações fora do plano.

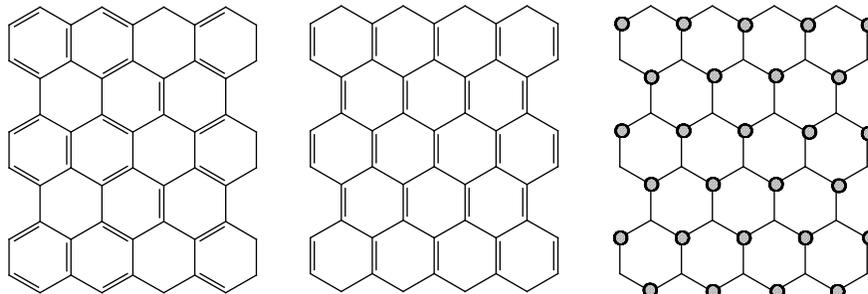


Figura 2.15: Três possíveis estruturas representativas da alternância entre as ligações C-C para nanotubos de carbono. Da esquerda para a direita temos duas estruturas exemplificando alternâncias no plano e a última considerando o caso de uma alternância fora do plano.

Entretanto, segundo alguns trabalhos teóricos [43, 44], a energia eletrônica no caso dos nanotubos seria muito pequena se comparada à grande energia elástica que se oporia à distorção. O mesmo tipo de comportamento ocorreria para deformações fora do plano [43]. Segundo esse trabalho, o *gap* de Peierls existiria somente para nanotubos de pequeno diâmetro onde os efeitos de curvatura seriam grandes o suficiente para vencer as forças restauradoras que, como citado, se oporiam à distorção. Mesmo assim, a temperatura de transição seria ordens de grandeza inferior à temperatura ambiente, sendo muito difícil sua observação experimental. Para os nanotubos de grande diâmetro, o *gap* de Peierls não existiria pois, com o aumento do diâmetro, ter-se-ia um comportamento cada vez mais próximo do grafite.

Conclui-se então que a coexistência de nanotubos metálicos e semicondutores, dependendo da quiralidade e diâmetro dos nanotubos de carbono, é independente dos possíveis efeitos de deformações da rede.

Contudo, observações experimentais [41, 42] e simulações teóricas mais sofisticadas [40], mostraram que nanotubos considerados "metálicos" teriam um comportamento semicondutor. É sobre essa discussão que se baseia o Capítulo 3.



---

### NANOTUBOS DE CARBONO (NTC)

---

Nesse capítulo analisamos a estrutura eletrônica de nanotubos de carbono. Os resultados teóricos obtidos no estudo da geometria de nanotubos *armchair* e *zig-zag* serviram como base para o modelo que será apresentado a seguir. Segundo esse modelo a origem dos *gaps* em nanotubos pode ser explicado por meio dos mesmos argumentos utilizados na explicação da estrutura eletrônica de outros sistemas unidimensionais, como por exemplo, o poliacetileno.

#### 3.1 Estudo da origem dos *gaps* em nanotubos de carbono

O modelo *zone folding* (ZF) utilizado para nanotubos de carbono descreve de maneira muito simples as propriedades eletrônicas desses novos materiais<sup>1</sup>. Todavia, resultados teóricos baseados em técnicas de química quântica mais sofisticadas e medidas experimentais recentes mostram resultados que divergem dos previstos por essa teoria para nanotubos. J. Ciolowski e colaboradores [40] levantaram questões sobre o comportamento metálico previsto para esses sistemas unidimensionais baseados em cálculos via Funcional de Densidade B3LYP/6-31G\*. A

motivação desse trabalho era avaliar a dependência entre o *gap* e o número de células unitárias para nanotubos de dimensões finitas. Nesse trabalho foram estudados dois tipos de nanotubos "metálicos" - o *armchair* (5,5) e o *zig-zag* (9,0) - ambos fechados por duas metades do fulereno  $C_{60}$ . Nas Figuras 3.1 e 3.2 reproduzimos o resultado desse estudo. Tanto para o nanotubo *armchair* quanto para o nanotubo *zig-zag* não foi constatada a tendência a um comportamento metálico à medida que mais células unitárias foram introduzidas nos sistemas. Pode-se destacar também na Fig. 3.1 o resultado que mostra uma periodicidade nos valores das energias HOMO e LUMO no caso do nanotubo (5,5).

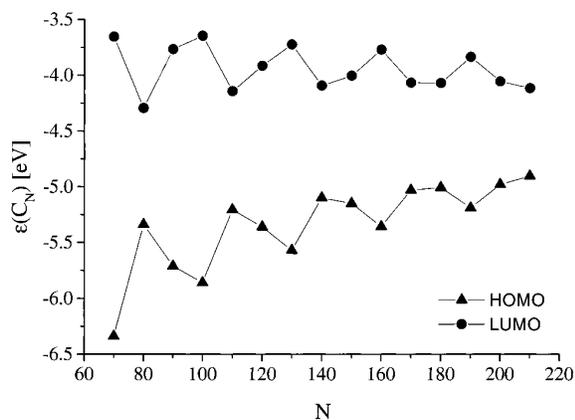


Figura 3.1: Dependência das energias HOMO e LUMO calculadas via funcional B3LYP/6-311G\* para o nanotubo (5,5) em função do número de átomos de carbono (N) [40]. Os resultados desse cálculo mostram que os valores para as energias HOMO e LUMO variam periodicamente com o número átomos introduzidos na estrutura tubular.

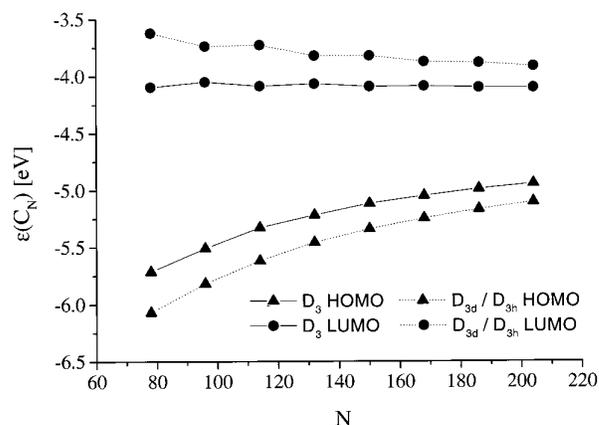


Figura 3.2: Dependência das energias HOMO e LUMO calculadas via funcional B3LYP/6-311G\* para o nanotubo (9,0) em função do número de átomos de carbono (N) [40]. Pela figura observamos a tendência a um valor constante para as energias HOMO e LUMO à medida que mais átomos são introduzidos no tubo.

Medidas de condução em nanotubos via técnica de microscopia de tunelamento (STM) [41] revelaram *gaps* da ordem de dezenas de meV em nanotubos *zig-zag* "metálicos" (Fig. 3.3). Esse resultado contradiz o comportamento previsto pelo modelo desenvolvido por M.S. Dresselhaus e colaboradores [43]. Para os nanotubos *armchair* observaram-se, pelas medidas de

<sup>1</sup>Para uma revisão desse modelo, veja Capítulo 2

STM, novamente *gaps* da ordem de meV (Fig. 3.4). Para esses autores, efeitos de curvatura e interações entre as paredes dos tubos seriam os responsáveis pela origem dos *gaps* e *pseudogaps* em nanotubos *zig-zag* e *armchair*.

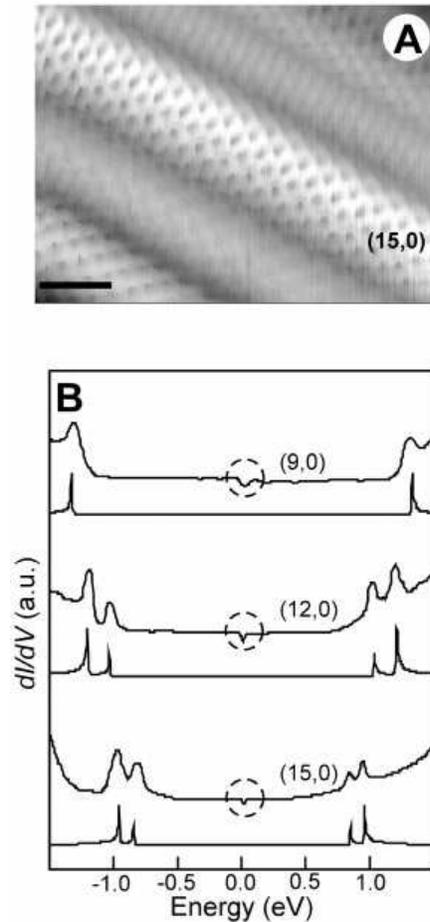


Figura 3.3: Estrutura atômica e espectroscopia de um nanotubo *zig-zag* "metálico". (A) Imagem via STM de um nanotubo (15,0). (B) Dados de condutância ( $dI/dV$ ) via espectroscopia de tunelamento para nanotubos *zig-zag* de diferentes quiralidades [41]. Para estes três nanotubos *zig-zag* considerados metálicos segundo o modelo **ZF**, as medidas de condutância mostraram a existência de *gaps* da ordem de meV.

Medidas de fotoemissão em amostras de nanotubos realizadas por H. Ishii e colaboradores [42] mostraram a dependência entre a densidade de estados próximo ao nível de Fermi e a temperatura da amostra. Como pode ser observado na Fig. 3.5, a densidade de estados diminui

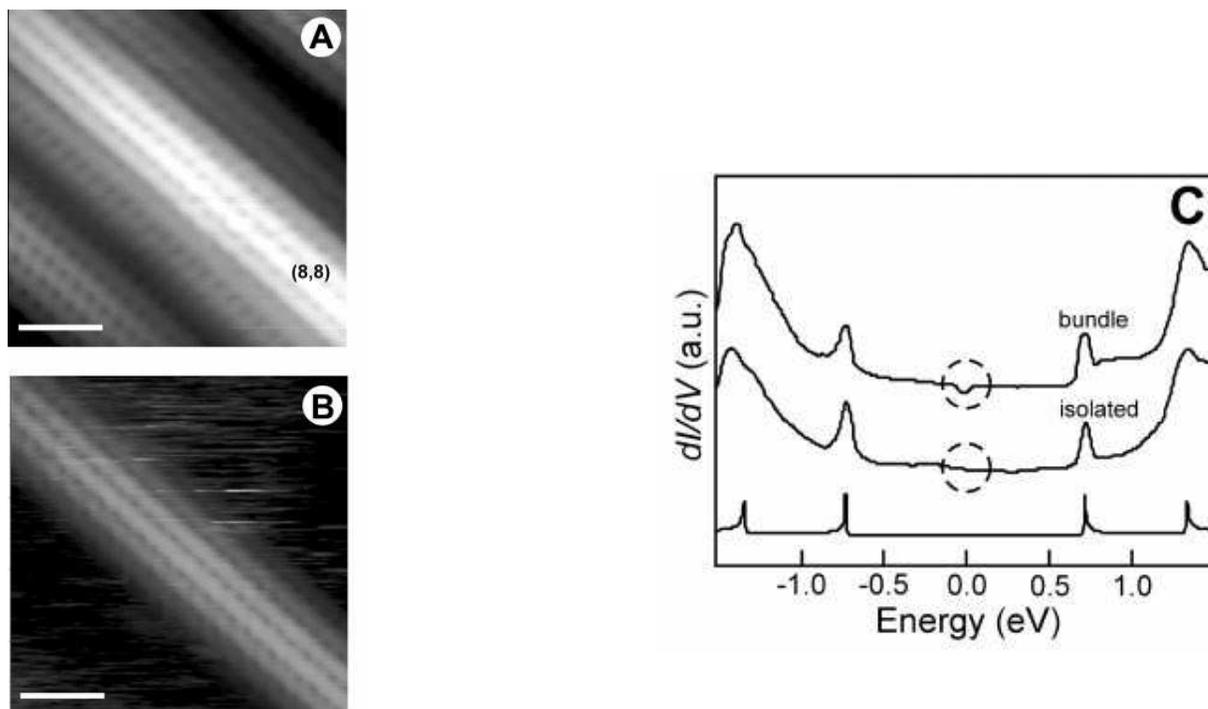


Figura 3.4: Estrutura atômica e espectroscopia de um nanotubo *armchair* (8,8) (A) num feixe e (B) isolado. (C) Dados de condutância ( $dI/dV$ ) via espectroscopia de tunelamento para os nanotubos *armchair* em (A) e (B) [41]. Segundo o modelo **ZF** todos os nanotubos *armchair* apresentariam um comportamento metálico. Os dados de condutância mostraram um comportamento distinto para nanotubos dessa classe quando isolados e quando encontrados em feixes. *Gaps* medidos em feixes de nanotubos seriam originados pela interação entre as paredes dos tubos.

com a temperatura, sendo suprimida para temperaturas menores que 40K.

Os resultados desses experimentos mostram que as propriedades eletrônicas dessas moléculas diferem do comportamento previsto pelo modelo *zone-folding*. Sendo cada vez maior o interesse da aplicação dos nanotubos em dispositivos eletrônicos, é de grande importância que compreendamos melhor as propriedades eletrônicas desses novos materiais.

Há poucos resultados sobre a geometria dos nanotubos de carbono. A grande maioria das medidas de caracterização são feitas através de métodos espectroscópicos e seus resultados são interpretados em termos de médias obtidas numa amostra contendo nanotubos de diversas

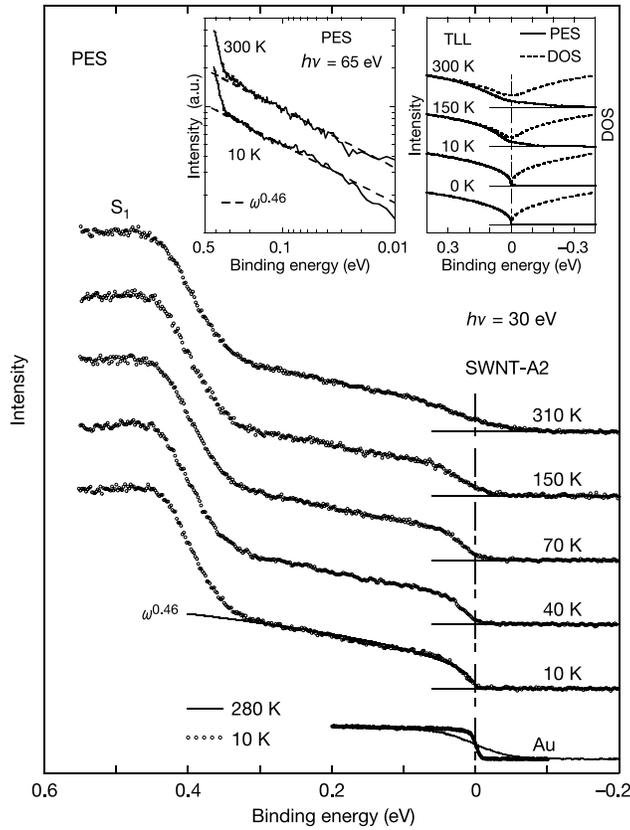


Figura 3.5: Resultados de espectroscopia de fotoemissão de alta resolução para amostras de nanotubos sobre uma superfície de ouro. As medidas foram feitas à temperatura de 10K, 40K, 70K, 150K, 310K. Observe que a densidade de estados eletrônicos tende a zero para temperaturas inferiores a 40K [42].

quiralidades e diâmetros.

Do ponto de vista teórico assume-se que a geometria dos nanotubos é muito próxima à do grafite. Os comprimentos de ligação de um nanotubo seriam da ordem de 1,43 Å- um pouco maiores ao longo da direção circunferencial. Esses comprimentos seriam diferentes dos encontrados para o grafite devido a efeitos de curvatura. Contudo, cálculos teóricos recentes [45] baseados em técnicas de química quântica mais avançadas (DFT-B3LYP/6-31G\*) mostraram

que os comprimentos de ligação entre átomos de carbono em nanotubos não seriam uniformes.

Nessa tese, foram calculadas a geometria de equilíbrio e a estrutura eletrônica de nanotubos *zig-zag* - (6,0), (8,0), (9,0) e (10,0) - e nanotubos *armchair* - (4,4), (5,5), (6,6) e (8,8). (Figs. 3.6 e 3.7). Estudamos nanotubos contendo entre 90 e 500 átomos de carbono. Analisamos tanto estruturas saturadas com hidrogênios nas pontas, como nanotubos fechados por fulerenos. No segundo caso, estávamos interessados em estudar o papel dos *caps* na geometria e estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono.

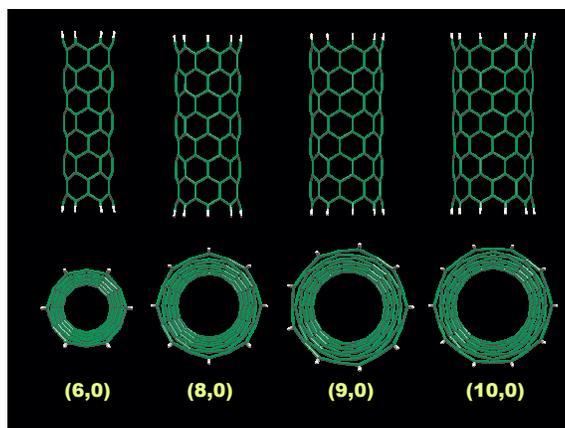


Figura 3.6: Geometria dos nanotubos *zig-zag* estudados nesse trabalho. Da esquerda para a direita temos os nanotubos (6,0), (8,0), (9,0) e (10,0), respectivamente. O comprimento dessas moléculas modelo é da ordem de 15 Å. As pontas dos nanotubos estão saturadas com hidrogênio (astes mais claras).

As geometrias de equilíbrio dos nanotubos foram calculadas através de uma otimização de geometria utilizando um método semiempírico baseado na teoria Hartree-Fock: O *Parametric Method 3* (PM3).

Na tabela 3.1, mostramos os resultados dos diâmetros calculados para os nanotubos citados anteriormente e comparamos com os valores deduzidos por M. S. Dresselhaus e colaboradores [43].

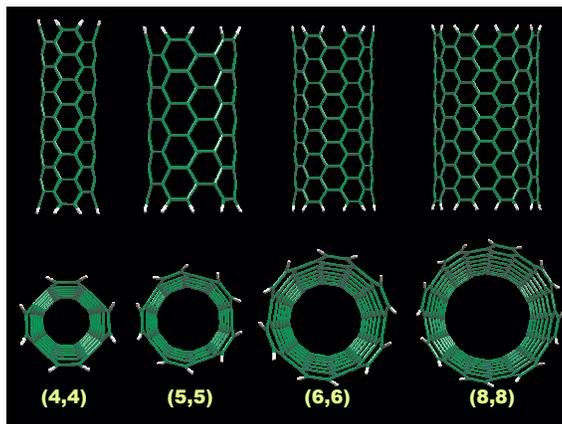


Figura 3.7: Geometria dos nanotubos do tipo *armchair* estudados. Da esquerda para a direita temos o nanotubo (4,4), (5,5), (6,6) e (8,8), respectivamente. Também nesse caso, as pontas dos tubos foram saturadas com hidrogênio. Comprimentos:  $\sim 15 \text{ \AA}$ .

Tabela 3.1: Comparação entre a média dos valores calculados dos diâmetros (na região central) para os nanotubos estudados via método semi-empírico PM3 e previstos pelo modelo ZF [43].

Nanotubo (n,m)	Diâmetro (PM3) ( $\text{\AA}$ )	Diâmetro (TB) ( $\text{\AA}$ )	Diferença (%)
(3,3)	4,17	4,07	2,4
(4,4)	5,52	5,42	1,8
(5,5)	6,80	6,78	0,2
(6,6)	8,20	8,14	0,7
(8,8)	10,89	10,85	0,4
(5,0)	4,14	3,91	5,0
(6,0)	4,80	4,70	2,1
(8,0)	6,33	6,26	1,1
(9,0)	7,14	7,05	1,3
(10,0)	7,82	7,83	0,1

Podemos observar na tabela que a diferença entre os valores calculados via hamiltoniano PM3 e os admitidos anteriormente [43] variam entre 0,1 e 5,0 %. As maiores diferenças se apresentam no caso dos nanotubos de pequeno diâmetro. Esses resultados mostram que os nanotubos de diâmetro reduzido devem apresentar um estresse estrutural maior que o previsto. Nas figuras 3.8 e 3.9, apresentamos os valores dos comprimentos de ligação calculados para os nanotubos (5,5) e (9,0).

Mediante a análise da estrutura do nanotubo (9,0) verificamos que os comprimentos de ligação encontram-se uniformemente distribuídos tanto da direção do eixo do tubo como ao longo da direção circunferencial. Comprimentos de ligação inferiores e superiores a 1,43 Å, encontram-se nas regiões das pontas e se limitam à primeira fileira de hexágonos. Os comprimentos, da ordem de 1,42 Å, demonstram o caráter aromático das ligações **C-C** nos anéis hexagonais dessa classe de nanotubos. Essa estrutura está muito mais próxima da estrutura do grafite **2D** e não apresenta efeitos de curvatura ao longo de sua direção circunferencial, como foi previsto pelo modelo **ZF**.

Os resultados obtidos através dos cálculos de otimização de geometria mostraram que, somente para o caso do nanotubo *zig-zag* de menor diâmetro (6,0) (Fig. 3.10), os efeitos de curvatura provocam diferenças nos comprimentos de ligação ao longo da direção circunferencial. Nessa estrutura de diâmetro reduzido, encontramos uma diferença entre os comprimentos de ligação da ordem de  $\sim 0,05$  Å.

A geometria do nanotubo (5,5) calculada via método semiempírico PM3, apresenta grandes diferenças se comparada a geometria do nanotubo (9,0). Há uma diferença entre os comprimentos de ligação maiores e menores, para os nanotubos *armchair*, da ordem de 0,024 Å. Além disso, surge uma estrutura trimerizada ao longo da direção do eixo do tubo. Para os nanotubos desse grupo os efeitos de ponta se estendem por mais de uma linha de hexágonos. Entre os nanotubos *armchair* estudados, o tubo (4,4) não apresenta a trimerização encontrada nos nanotubos de maior diâmetro do mesmo grupo. Esse fato também se deve à maior curvatura desse tubo (Fig. 3.11).

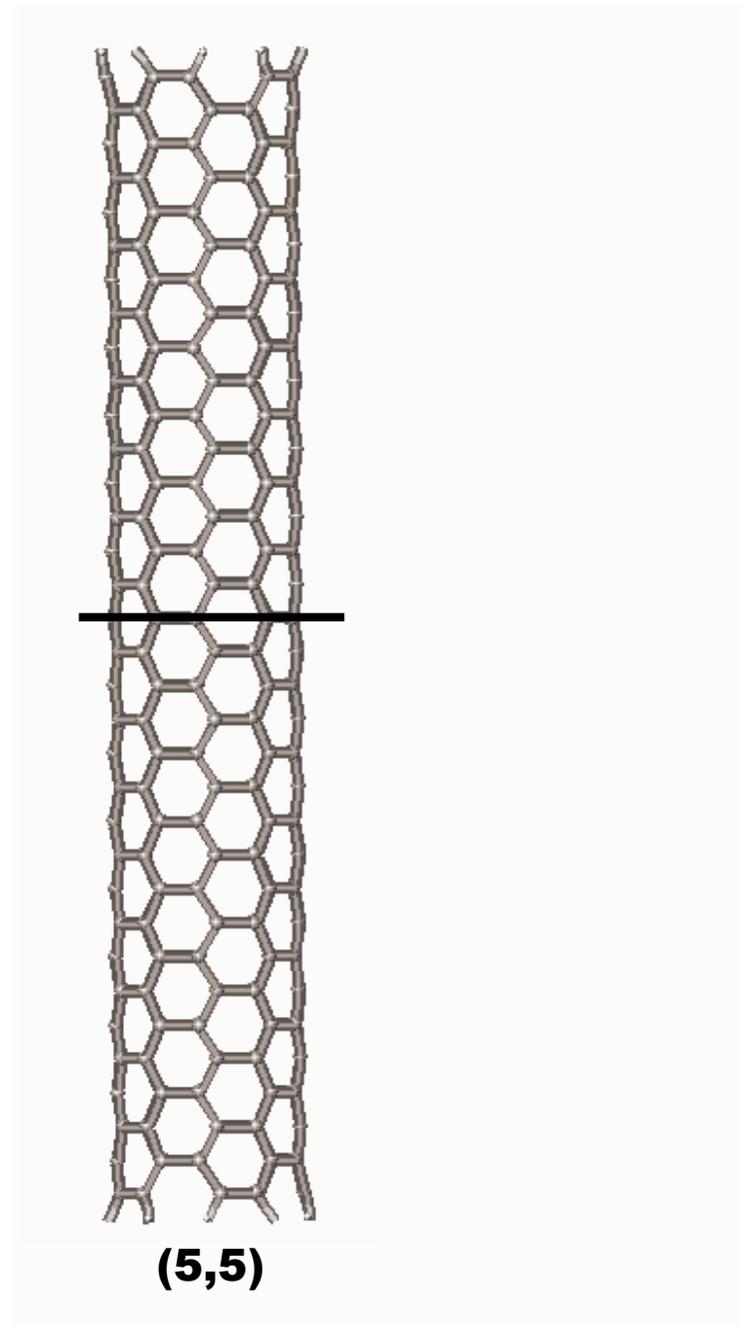
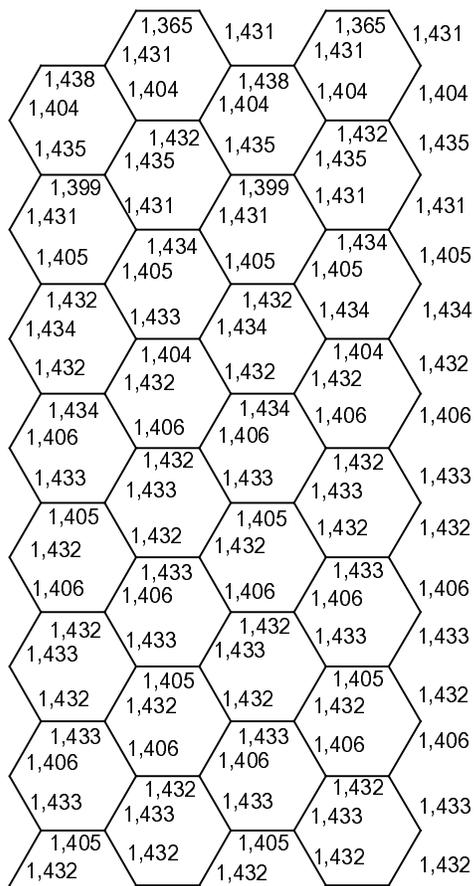


Figura 3.8: Geometria otimizada para o nanotubo (5,5). À esquerda apresentamos os comprimentos de ligação para a metade superior do tubo obtidos via hamiltoniano PM3. Comprimento do tubo:  $\sim 41 \text{ \AA}$ .

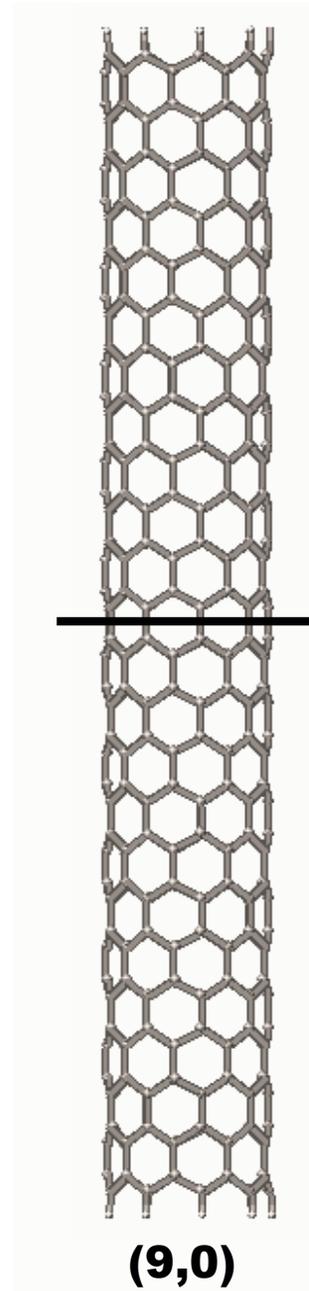
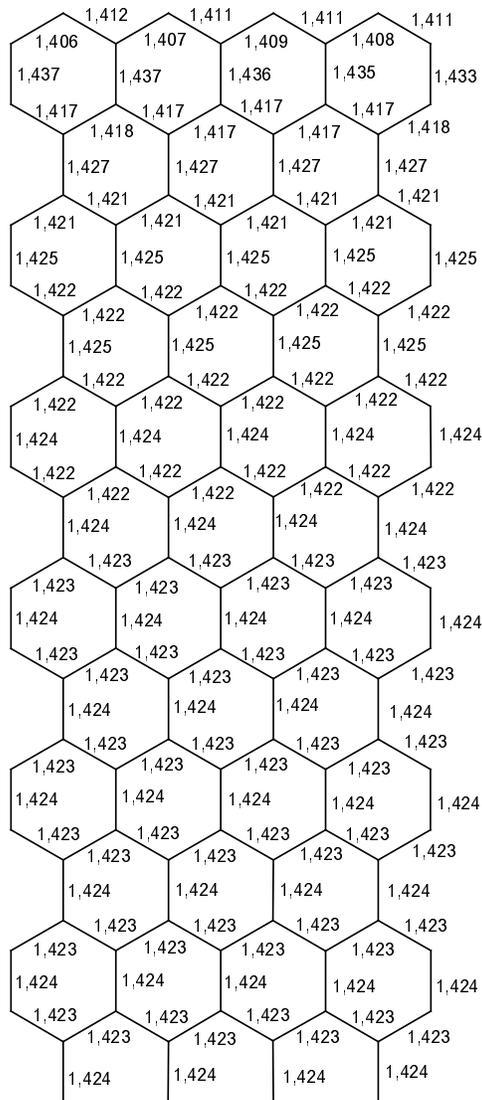


Figura 3.9: Geometria otimizada do nanotubo (9,0). À esquerda temos os comprimentos de ligação para a metade superior do tubo. Observe que os comprimentos são uniformes nas direções axial e circunferencial. Comprimento do tubo:  $\sim 50 \text{ \AA}$ .

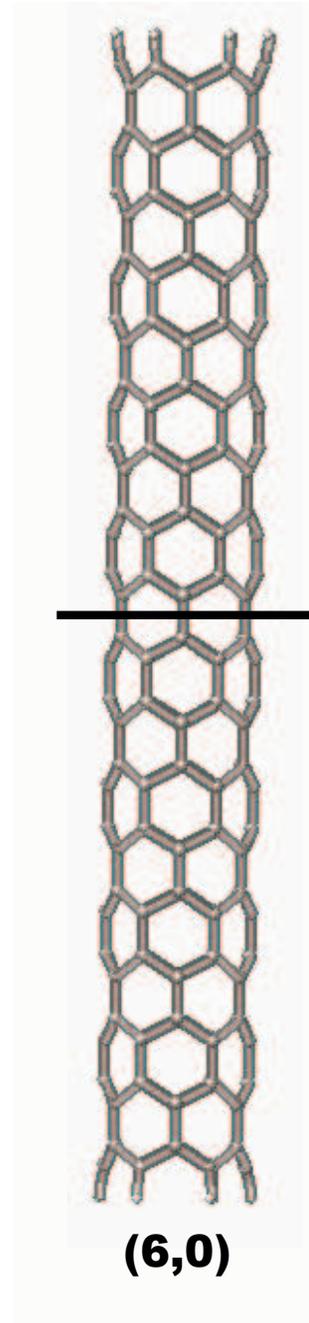
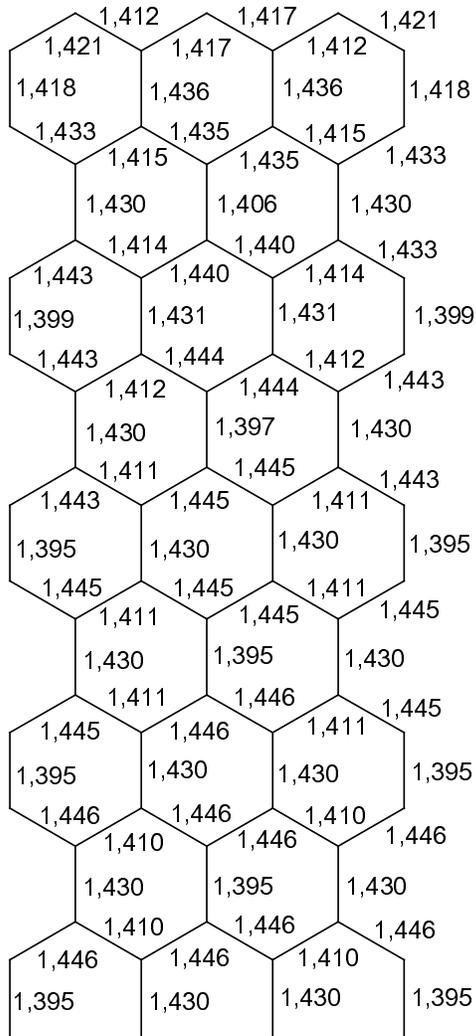


Figura 3.10: Geometria do nanotubo (6,0). As diferenças entre as ligações maiores e menores são da ordem de 0,05 Å. Comprimento: ~ 37 Å.

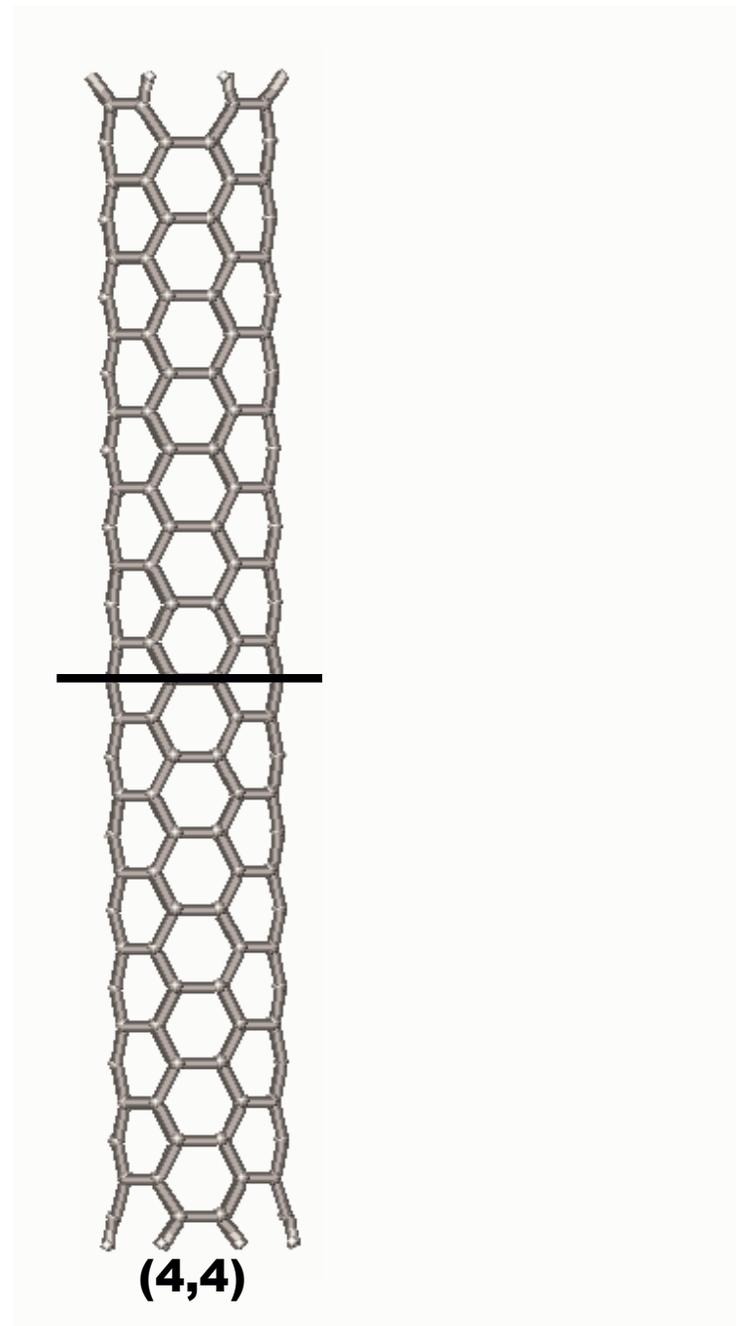
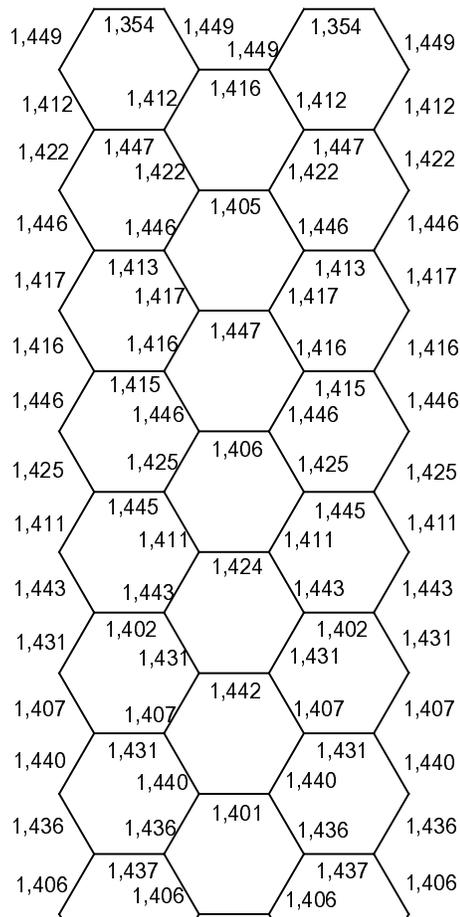


Figura 3.11: Geometria otimizada para o nanotubo (4,4). O padrão de alternância entre as ligações C-C para esse nanotubo é diferente do encontrado para os demais tubos *armchair* calculados. Isso se deve ao efeito de curvatura originado pelo seu diâmetro reduzido ( $\sim 5,5 \text{ \AA}$ ). Comprimento do nanotubo:  $\sim 37 \text{ \AA}$ .

De posse desses resultados sobre a geometria, começamos a avaliar quais as implicações geradas pela trimerização nas propriedades eletrônicas dos nanotubos *armchair*. Também procurávamos entender a origem dos *gaps* no caso dos nanotubos *zig-zag*. A explicação até agora aceita mostrava que a causa provável da origem dos *gaps* para os nanotubos *zig-zag* seria devido aos efeitos de curvatura nesses nanotubos. Entretanto, os cálculos de otimização de geometria mostraram a inexistência de distorções dos comprimentos de ligação ao longo da direção circunferencial. Concluímos então que, no caso dos nanotubos *zig-zag*, a curvatura não seria a responsável pelos *gaps* experimentalmente medidos.

Procuramos na literatura exemplos de outros sistemas unidimensionais que apresentassem estruturas ao longo de seu comprimento semelhantes às calculadas para os nanotubos considerados nesse trabalho. Dentre os materiais unidimensionais mais estudados, encontramos um polímero orgânico cujas propriedades condutoras dependem, entre outros fatores, da maneira como os comprimentos de ligação se alternam ou não ao longo do comprimento da molécula. Esse polímero é o poliacetileno e sua estrutura pode ser encontrada nas formas *cis* e *trans* (Fig. 3.12).

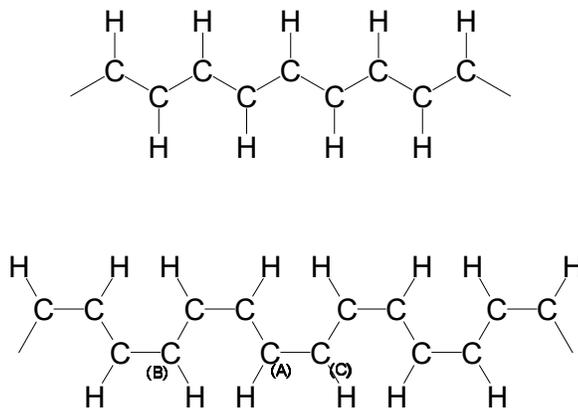


Figura 3.12: Estrutura do polímero poliacetileno em suas formas *trans* (acima) e *cis* (abaixo).

No caso do *trans*-poliacetileno, se todos os seus comprimentos de ligação fossem uniformes, sua estrutura eletrônica apresentaria um cruzamento entre as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  no ponto  $k_F = \pi/2a$ . Esse isômero seria um condutor unidimensional. Entretanto, devido a um forte acoplamento elétron-fônon, temos uma alternância entre seus comprimentos de ligação da ordem de  $0.08\text{\AA}$ . Essa nova estrutura resulta numa diminuição na energia eletrônica que compensa

a variação na energia elástica devido à dimerização. Como resultado temos numa diminuição na energia total do sistema que faz com que a estrutura dimerizada seja mais estável. Isso resulta na abertura de um *gap* na energia de Fermi fazendo com que esse sistema seja não um condutor, mas um isolante. Esse efeito é conhecido como instabilidade de Peierls para sistemas unidimensionais e explica porque, abaixo de uma certa temperatura de transição, nenhum sistema unidimensional apresentaria comportamento condutor.

O outro isômero do poliacetileno, o *cis*-poliacetileno, apresenta em sua estrutura de bandas um *gap* em  $k_F = 0$  independentemente de haver ou não alternância entre suas ligações. A origem desse *gap* pode ser explicado pela própria geometria desse isômero. Pela Fig. 3.12 observamos que o átomo **A** não interage da mesma maneira os átomos **B** (à esquerda) e **C** (à direita). Apesar dos comprimentos de ligação serem iguais, o átomo **A** interage com os demais como se houvesse uma alternância entre as ligações gerando o que denominamos *gap intrínseco*.

As estruturas dos nanotubos (9,0) e (5,5) ao longo da direção de seu eixo se assemelham às estruturas do *trans*-poliacetileno e *cis*-poliacetileno. Como no caso do *trans*-poliacetileno, temos uma alternância entre as ligações para os nanotubos *armchair*. No entanto, ao invés de uma dimerização, temos uma trimerização. Da mesma forma que no caso do *trans*-poliacetileno, temos um acoplamento elétron-fônon que resulta na trimerização da estrutura dos nanotubos *armchair* ao longo de seu eixo. Já no caso dos nanotubos *zig-zag*, podemos relacionar sua estrutura com a do *cis*-poliacetileno (Fig. 3.13).

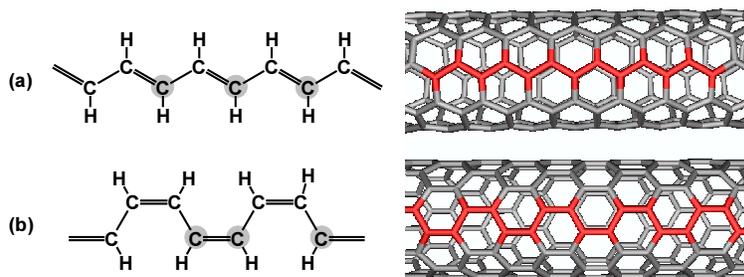


Figura 3.13: Geometria do (a) *trans*-poliacetileno e de um nanotubo *armchair* e (b) *cis*-poliacetileno e de um nanotubo *zig-zag*. Os átomos marcados nas cadeias poliméricas correspondes aos três primeiros vizinhos ao longo do eixo do polímero. As ligações destacadas em vermelho nos nanotubos mostram as estruturas equivalentes aos polímeros.

A estrutura trimerizada resultante dos cálculos teóricos apresentados nessa tese mostra que a célula unitária dos nanotubos *armchair* será três vezes maior que a célula unitária considerada pelos modelos anteriores. Dessa forma, o nanotubo (5,5) terá 60 átomos em sua célula unitária em vez de 20 átomos. Com esse resultado, conseguimos compreender os dados das energias HOMO e LUMO do trabalho de J. Cioslowski e colaboradores [40]. Somente a cada conjunto de 60 átomos teremos a célula unitária dos tubos *armchair* e assim o "valor correto" do *gap* desse nanotubo. Os valores fracionários de células unitárias geram *gaps* intermediários maiores e menores que esse valor.

Devemos destacar também que o padrão de alternância encontrado para o nanotubo (5,5) é o mesmo para nanotubos *armchair* de diâmetros superiores a 6 Å. Ao contrário do esperado, os nanotubos de maior diâmetro não têm seus comprimentos de ligação mais próximos do valor de 1,42 Å, à medida que os mesmos aumentam (Fig. 3.14).

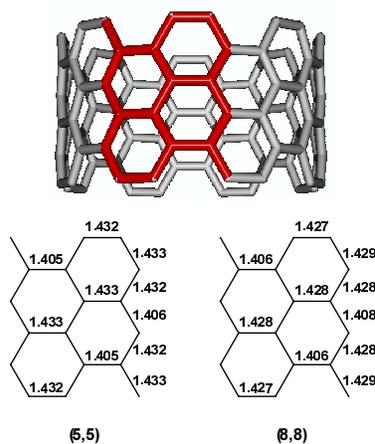


Figura 3.14: Célula unitária dos nanotubos *armchair*. Os comprimentos de ligação em vermelho representam a célula unitária que é repetida periodicamente mediante operações de simetria. Abaixo mostramos os valores (em Angstroms) dos comprimentos de ligação para os nanotubos (5,5) e (8,8).

As estruturas de banda do poliacetileno (em suas formas *trans* e *cis*) e dos nanotubos foram calculadas a partir da *Extended Hückel Theory* (EHT) [87] que é um método de química quântica análogo à *Extended Tight Binding Theory* (ETB).

A estrutura de bandas dos nanotubos (5,5) e (9,0) calculados via EHT são mostradas na Fig. 3.15. Para o caso trimerizado, foi realizado um cálculo a partir da célula unitária obtida no

cálculo de otimização de geometria via hamiltoniano PM3 das estruturas mostradas nas figuras 3.9 e 3.8. Na figura 3.15, à esquerda, a linha tracejada mostra o resultado para o caso não trimerizado do nanotubo (5,5). Da mesma forma que nos cálculos baseados na Teoria TB, a estrutura eletrônica desse tubo apresenta um cruzamento entre as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  aproximadamente em  $k_F = 2\pi/3$ . O fato do cruzamento não ocorrer em  $k_F = 2\pi/3$  deve-se à estrutura de bandas estar dobrada 3 vezes, já que a célula unitária utilizada nesse cálculo contém 60 átomos da mesma forma que para o caso da célula unitária trimerizada. No caso do nanotubo (5,5) onde consideramos a trimerização (Fig. 3.15 linha contínua) observa-se um *gap* em  $k_F = 0$ . O valor desse *gap* é da ordem de **24 meV**. Para os nanotubos (4,4), (6,6) e (8,8) os valores dos *gaps* calculados pela mesma teoria estão listados na tabela 3.2. Observamos que esses *gaps* aumentam com o aumento do diâmetro do tubo. Esse comportamento pode ser resultante de dois efeitos: (i) como em nossos cálculos estávamos limitados ao número máximo de **500** átomos, acreditamos que no caso dos tubos de maior diâmetro não havia um número suficiente

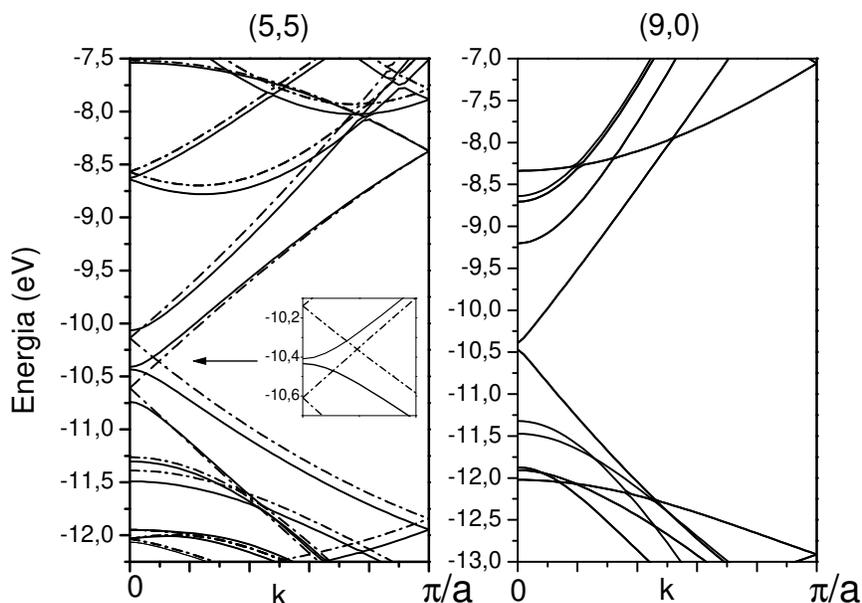


Figura 3.15: Estrutura de bandas calculada via EHT para nanotubos (5,5) e (9,0). A estrutura de bandas para o nanotubo (5,5) não trimerizado está representada pelas linhas tracejadas (figura à esquerda). Em destaque, mostramos o *gap* de 24 meV.

Tabela 3.2: Comparação entre os valores dos *gaps* medidos via STM (Gap Exp.) com os calculados via *Extended Hückel Theory* (EHT) para nanotubos *armchair* e *zig-zag* cujas geometrias foram obtidas via Teoria *Tight Binding*(Gap EHT/TB) e método semi-empírico PM3 (Gap EHT/PM3).

Tubo (n,m)	Diâmetro (PM3) (Å)	Gap EHT/TB (eV)	Gap EHT/PM3 (eV)	Gap Exp. (eV)
(4,4)	5,5	0	0	-
(5,5)	6,8	0	0,024	-
(6,6)	8,2	0	0,069	-
(8,8)	10,9	0	0,123	0,100 [41]
(6,0)	4,8	0,287	0,342	-
(8,0)	6,3	1,129	1,156	-
(9,0)	7,1	0,157	0,076	0,080 [41]
(10,0)	7,8	1,075	0,951	-
<i>trans</i> -poliacetileno			0	
<i>trans</i> -poliacetileno (alt)			1,020	1,40 - 1,90 [70]
<i>cis</i> -poliacetileno			0,204	
<i>cis</i> -poliacetileno (alt)			1,377	

de células unitárias que suprimisse os efeitos das pontas; (ii) nossos cálculos mostraram que com o aumento do diâmetro, a mistura entre os orbitais moleculares  $\sigma$ - $\pi$  diminuirá devido à curvatura menos acentuada das paredes dos tubos.

Os resultados teóricos desta tese apresentam uma boa concordância com os resultados experimentais medidos via Microscopia de Tunelamento [41]. Nesse experimentos um feixe de nanotubos (8,8) à temperatura de aproximadamente 5K, apresentou um "pseudogap" da ordem de **100 meV** [41]. Em nossos cálculos obtivemos um valor de **123 meV** para o mesmo tubo. No caso do nanotubo (9,0), após a medida realizada com a mesma técnica, foi observado um gap de **80 meV** [41]. Observe que o valor calculado por nós para o mesmo tubo é de **76 meV** (vide tabela 3.2).

Analisando ainda a Tabela 3.2 observamos que o gap do nanotubo (10,0) seria ligeiramente menor do que se ele tivesse a estrutura porposta pos M. S. Dresselhaus e colaboradores [43]. Isso ocorre porque nos trabalhos baseados na teoria **TB** os efeitos de curvatura geram comprimentos de ligação, ao longo da direção circunferencial, superiores aos calculados via hamiltoniano PM3.

Além das estruturas abertas e saturadas por hidrogênio, também estudamos nanotubos

fechados por fulerenos. Os nanotubos escolhidos foram o (5,5) e o (9,0) por apresentarem diâmetros muito próximos e possivelmente serem fechados por duas metades de um mesmo fulereno: o  $C_{60}$ . Nas Figs. 3.16 e 3.17 mostramos as moléculas modelo estudadas. Devido à possibilidade de rotação dos caps na direção circunferencial, foram consideradas para o nanotubo (5,5) duas moléculas modelo: uma com simetria  $D_{5h}$  e a outra com simetria  $D_{5d}$  (Fig. 3.16). No caso do nanotubo (9,0) foram consideradas quatro possibilidades de rotação dos caps, gerando moléculas modelo com simetrias  $C_3$ ,  $D_3$ ,  $D_{3h}$  e  $D_{3d}$  (Fig. 3.17).

Os resultados dos cálculos de otimização de geometria mostraram que a trimerização é mantida mesmo após a introdução do *cap* para a estrutura mais simétrica ( $D_{5h}$ ). No caso da estrutura com simetria  $D_{5d}$ , apesar da quebra da trimerização, as ligações formaram outro padrão de alternância para esse sistema menos simétrico. Devido à sua estrutura trimerizada, os nanotubos *armchair* apresentam uma maior resistência a mudanças em sua geometria mediante a inserção dos caps. Além disso, podemos dizer que, como o fulereno  $C_{60}$  possui o mesmo diâmetro que o nanotubo (5,5), a acomodação das duas metades do mesmo é mais satisfatória.

No caso dos nanotubos *zig-zag* abertos, verificamos que as ligações C-C são muito mais

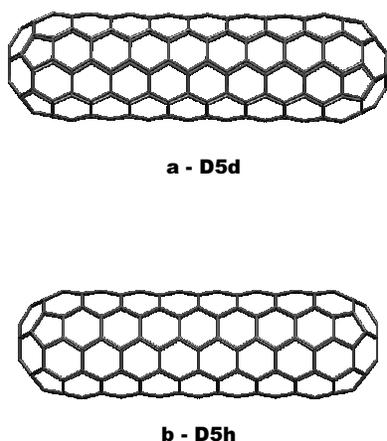


Figura 3.16: Geometria dos nanotubos (5,5) fechados por duas metades do  $C_{60}$ . A rotação desse fulereno em torno do eixo do tubo gera estruturas com simetrias  $D_{5h}$  e  $D_{5d}$ . Comprimento:  $\sim 15 \text{ \AA}$ .

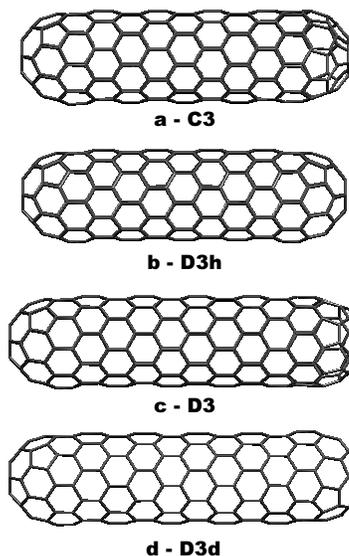


Figura 3.17: Geometria dos nanotubos (9,0) fechados por duas metades do mesmo fulereno. Nesse caso a rotação dos *caps* gera estruturas com quatro simetrias diferentes. Comprimento:  $\sim 15 \text{ \AA}$ .

próximas do grafite, sendo suas estruturas menos "rígidas" se comparadas aos nanotubos *armchair*. Essa característica dos nanotubos *zig-zag* somada à diferença entre os diâmetros do fulereno  $C_{60}$  e do tubo (9,0) mostrou que - dependendo da posição dos caps com relação ao eixo do tubo - podemos provocar mudanças significativas na geometria dos nanotubos *zig-zag*. As ligações entre átomos de carbono são bastante modificadas quando os nanotubos *zig-zag* são fechados. Após a introdução das duas metades do  $C_{60}$  surge um padrão de alternância entre as ligações dos átomos de carbono no caso das moléculas com maior simetria. No caso das moléculas com menor simetria, as ligações simples e duplas apresentam-se distribuídas ao longo do comprimento do tubo de forma desordenada não mostrando nenhum padrão de alternância.

Na Fig. 3.18, mostramos a relação entre ao calor de formação por átomo de carbono e o diâmetro dos nanotubos. Observamos que os nanotubos *armchair* abertos são mais estáveis que os nanotubos *zig-zag* de aproximadamente mesmo diâmetro. Nanotubos *armchair* fechados com simetrias  $D_{5h}$  e  $D_{5d}$  apresentam o mesmo valor de calor de formação por átomo. Entretanto, esses valores são superiores que os calculados para aos seus similares abertos. No caso dos nanotubos *zig-zag* verificamos pela Fig. 3.18 os resultados dos calores de formação são aproximadamente os mesmos tanto para tubos abertos como para os fechados.

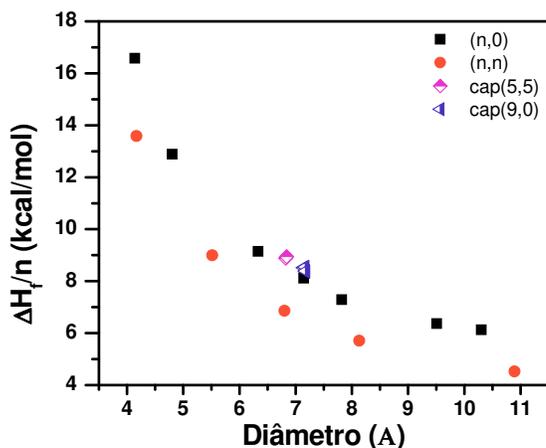


Figura 3.18: Calor de Formação ( $\Delta H_f$ ) por átomo calculado através do método semi-empírico PM3 como função do diâmetro, para nanotubos de carbono puro com e sem caps.

Entre os nanotubos fechados *armchair* -  $D_{5d}$  e  $D_{5h}$  - e *zig-zag* -  $C3(D3)$  e  $D3h$  ( $D3d$ ) - existe uma diferença de uma camada de átomos de carbono (10 átomos para o *armchair* e 18 átomos para o *zig-zag*). Se subtraímos o valor do calor de formação total entre as moléculas  $D_{5d}$  e  $D_{5h}$ ,

por exemplo, obteremos o valor da energia para se introduzir uma camada contendo 10 átomos. Dividindo esse valor pelo número de átomos da camada, verificaremos que os resultados variam com a quiralidade do tubo, mas independem se as estruturas estão abertas ou fechadas. Para os nanotubos *armchair* o valor calculado é de  $\sim 32,5 \times 10^{-2}$  eV/átomo. Para os nanotubos *zig-zag* esse valor é de  $\sim 28,6 \times 10^{-2}$  eV/átomo. Podemos interpretar esses resultados relacionando-os com os obtidos sobre as geometrias dos nanotubos. Como já havíamos verificado, os nanotubos *armchair* apresentam uma geometria mais rígida - devido à trimerização - do que os nanotubos *zig-zag*. Em outras palavras, trimerização faz com que os nanotubos *armchair* sejam mais estáveis do ponto de vista energético e geométrico resistindo mais às possíveis modificações que os nanotubos *zig-zag*.

A partir das geometrias calculadas para os nanotubos (5,5) e (9,0) - abertos e fechados - via método semi-empírico, calculamos a estrutura eletrônica dessas moléculas através da teoria DFT. O funcional escolhido foi o BLYP utilizando-se a base 6-31G.

Na Fig. 3.19 apresentamos os resultados obtidos para os últimos estados ocupados e os primeiros estados desocupados para os nanotubos (5,5) e (9,0). Nessa figura, as letras **a-d** correspondem aos nanotubos fechados indicados pelas mesmas letras nas Figs. 3.16 e 3.17.

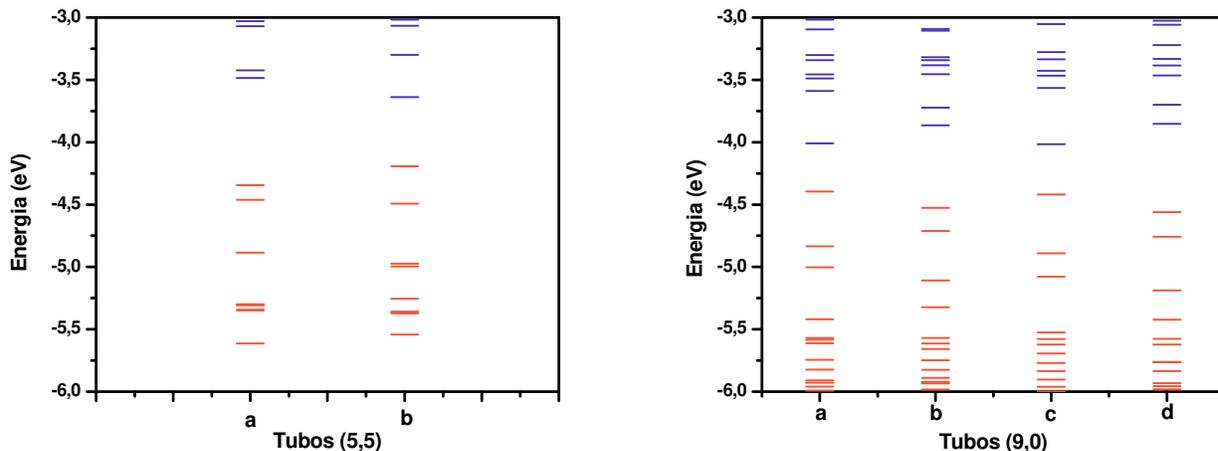


Figura 3.19: Visão detalhada dos últimos estados eletrônicos ocupados e os primeiros estados desocupados. Observe que tanto para nanotubos *armchair* (à esquerda) como para nanotubos *zig-zag* (à direita) a instabilidade de Peierls influencia as propriedades eletrônicas desses materiais.

Nanotubos *armchair* fechados, comparados aos similares abertos que possuem o mesmo

padrão de alternância, apresentam *gaps* maiores que aqueles que possuem um padrão menor de alternância entre suas ligações. O mesmo ocorre com os nanotubos (9,0) fechados por duas metades do mesmo fulereno  $C_{60}$ . Devemos destacar que os valores dos *gaps* calculados são superiores aos calculados pela teoria EHT devido a esses tubos terem comprimento finito. Entretanto, qualitativamente, observamos que os resultados das duas técnicas são os mesmos. Conclui-se, com esses resultados, que a existência dos *caps* gera mudanças significativas nas propriedades eletrônicas dos nanotubos *zig-zag*. Para as moléculas onde a inclusão dos *caps* resultou numa alternância entre as ligações, ocorreu uma diminuição no valor do Calor de Formação associada ao aumento do valor dos *gaps*. Esses resultados evidenciam, mais uma vez, a influência da instabilidade de Peierls nas propriedades eletrônicas desses sistemas unidimensionais.

Os cálculos via funcional BLYP/6-31G nos permitiram também analisar a distribuição das funções de onda relativas aos orbitais moleculares ao longo dos nanotubos. A Fig. 3.20 mostra as funções de onda relacionadas aos orbitais de fronteira dos nanotubos (5,5). Observamos que esses orbitais encontram-se delocalizados ao longo do comprimento tanto de nanotubos abertos como fechados. No caso dos nanotubos (9,0) abertos, esses orbitais encontram-se localizados nas pontas.

Quando introduzimos as metades de fulerenos nesse tipo de nanotubo, verificamos que esses orbitais se delocalizam (Fig. 3.21). Esse resultado se opõe a um trabalho teórico publicado recentemente [46]. Segundo esse trabalho, a curvatura na região das pontas e a existência de anéis pentagonais nos *caps* seriam responsáveis pela localização da função de onda nessa região. Esse resultado, associado as pequenas dimensões desses materiais fariam dos nanotubos fechados candidatos ideais para a fabricação de dispositivos emissores por efeito de campo (FEDs).

A localização dos orbitais HOMO e LUMO na região das pontas para os nanotubos *zig-zag* abertos mostra que esta é uma região muito reativa. Isso pode ser uma indicação de que o crescimento dos nanotubos ocorre a partir das pontas.

Podemos sugerir também a partir desses resultados que nanotubos *zig-zag* abertos seriam os mais indicados para a fabricação de dispositivos emissores por efeito de campo do que seus similares fechados por fulerenos.

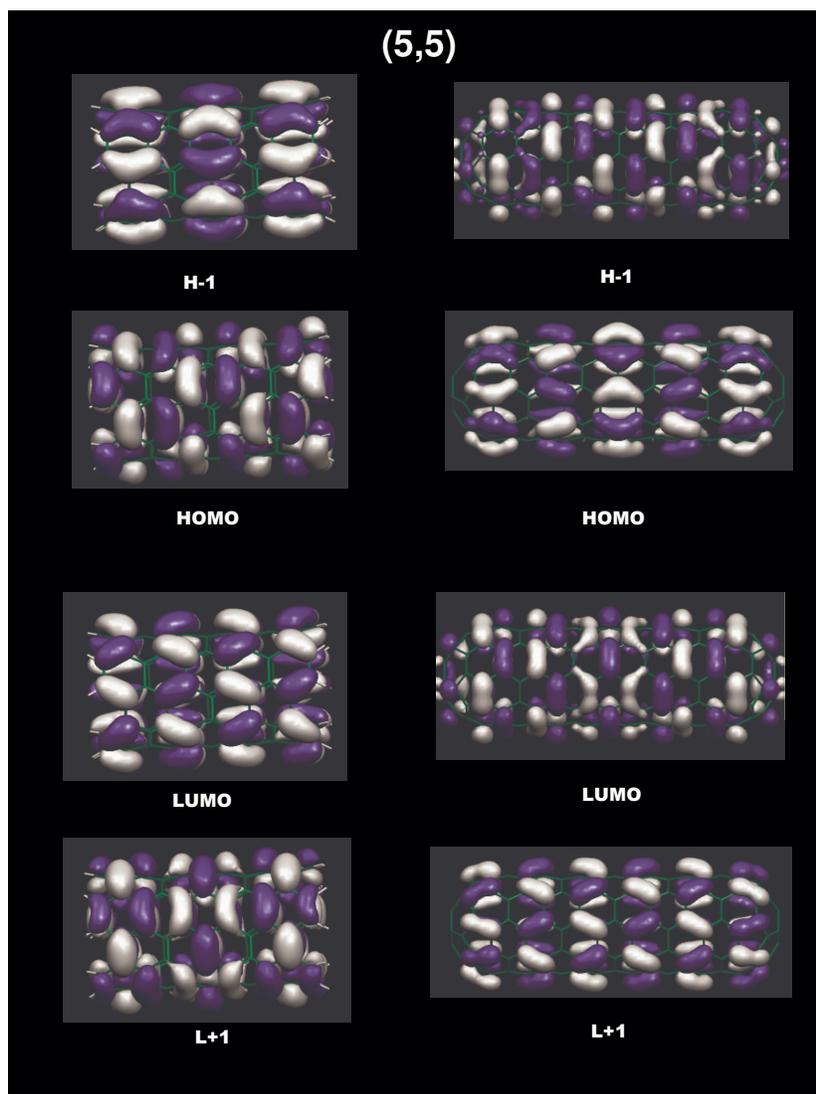


Figura 3.20: Aspecto dos orbitais H-1, HOMO, LUMO e L+1 para o nanotubo (5,5) aberto e fechado. Observe que os orbitais estão deslocalizados ao longo de todo comprimento da molécula para o nanotubo saturado com hidrogênios. Quando fechamos esse tubo com fullerenos, não ocorrem modificações com relação à localização desses orbitais.

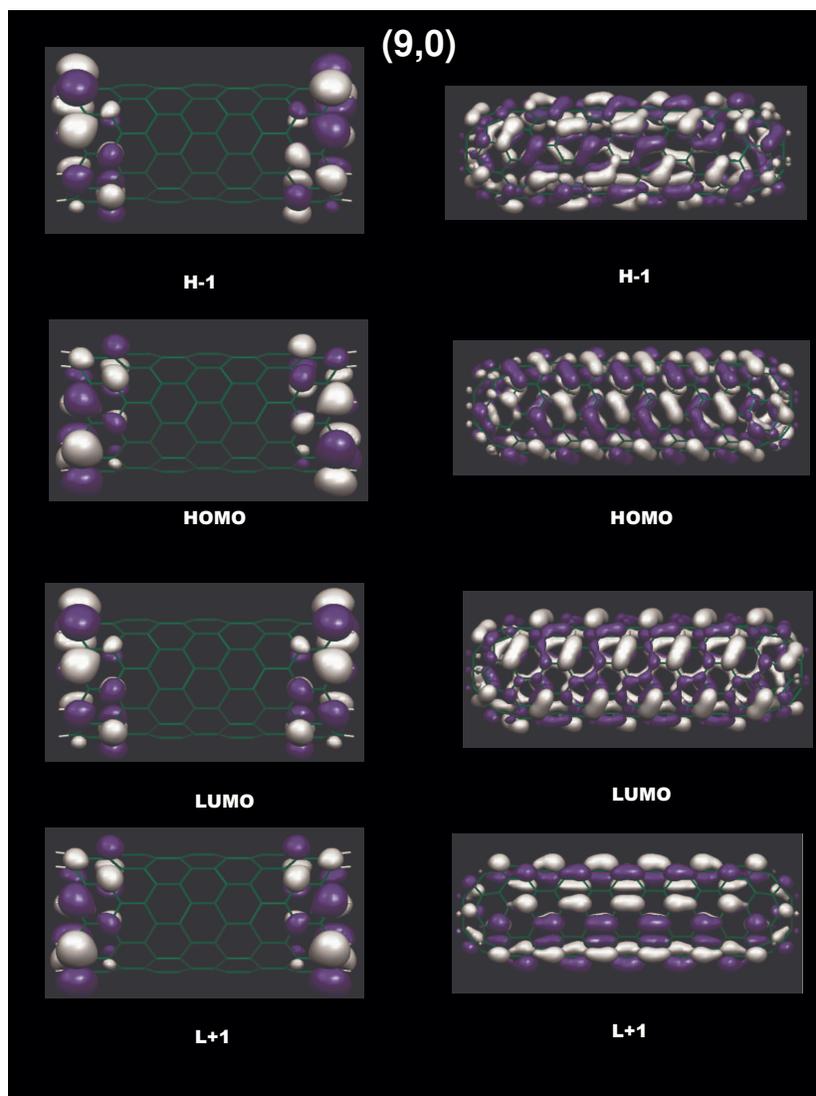


Figura 3.21: Orbitais H-1, HOMO, LUMO e L+1 para o nanotubo (9,0) aberto e fechado. A presença dos *caps* na estrutura dos nanotubos *zig-zag* causa mudanças estruturais e na localização de seus orbitais de fronteira. Observe que estados localizados se deslocalizam devido à presença dos fulerenos nas pontas.



---

# NANOTUBOS DE NITRETO DE CARBONO (NTCN<sub>x</sub>)

---

Neste capítulo analisaremos os efeitos da incorporação do nitrogênio na estrutura dos nanotubos. Observaremos que a presença do nitrogênio cria irregularidades nas paredes do tubo e que essa mudança em sua geometria gera modificações em sua estrutura eletrônica.

Comparando com os resultados experimentais, tentaremos explicar a origem das estruturas tipo **bambu** que surgem naturalmente no caso dos NTCN<sub>x</sub>.

Verificaremos o papel do nitrogênio na formação de nanojunções e de outras estruturas exóticas muito estudadas ultimamente devido ao interesse de sua aplicação na área de nanotecnologia.

## 4.1 Análise Conformacional de Nanotubos de Nitreto de Carbono

O obstáculo tecnológico que inviabiliza a aplicação de nanotubos em escala industrial relaciona-se à impossibilidade de se produzir, através de um processo de crescimento controlado, nanotubos com quiralidade e propriedades eletrônicas específicas.

Em busca de um maior controle das propriedades eletrônicas, surgem os hetero-nanotubos - WS<sub>2</sub> [12, 13, 14, 15, 16, 18, 19], MoS<sub>2</sub> [12, 13, 14, 15, 17], TiO<sub>2</sub>, [20, 21, 22] - cujas propriedades mecânicas e elétricas são quimicamente dependentes das espécies das quais os nanotubos são formados.

No caso dos nanotubos gerados a partir da substituição de átomos de carbono por boro ou nitrogênio (BN, B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub>, CN<sub>x</sub>) [25, 26, 27, 28, 29, 30], é previsto uma mudança nos comportamentos metálico e semicondutor, podendo esses nanotubos serem utilizados, por exemplo, na produção de materiais fotoluminescentes e transistores [54].

Devido à sua estrutura eletrônica, é esperado que átomos de nitrogênio introduzidos na rede hexagonal de carbonos atuem como doadores de elétrons tornando os nanotubos metálicos.

As pesquisas relacionadas ao crescimento desses materiais mostram ser muito difícil introduzir esses hetero-átomos na estrutura tubular. A porcentagem de incorporação de nitrogênio e o ambiente químico formado pelas ligações **C-N** (assunto esse ainda controverso e tratado no Capítulo 5) dependem muito da técnica de crescimento utilizada. Em geral, NTCN<sub>x</sub> apresentam compartimentos ao longo do tubo formando estruturas tipo **bambu**. As paredes são irregulares, com ligações incompletas (*dangling bonds*) ao longo de seu comprimento. Recentemente alguns autores têm conseguido sintetizar NTCN<sub>x</sub> mais alinhados [69]. Entretanto, a porcentagem de nitrogênio introduzida nessas amostras ainda é motivo de discussão.

Neste Capítulo, procuramos esclarecer os seguintes pontos com relação aos NTCN<sub>x</sub>:

- 1) a origem das modificações morfológicas provocadas pela introdução do nitrogênio na estrutura tubular;
- 2) a estabilidade dessas estruturas após a dopagem;
- 3) o aparecimento das dobras devido à incorporação do nitrogênio;
- 4) as modificações nas propriedades de condução devido à presença do nitrogênio nos hetero-nanotubos.

Para realizar esse trabalho, foram escolhidos oito tipos de nanotubos: (6,0), (8,0), (9,0), (10,0), (4,4), (5,5), (6,6) e (8,8). Os quatro primeiros pertencem ao grupo dos nanotubos *zig-zag* e os quatro restantes são nanotubos *armchair*. Essa escolha permitiu avaliar as consequências do processo de dopagem em nanotubos de diferentes quiralidades e diâmetros. Como veremos a seguir, o diâmetro desses tubos tem papel muito importante no processo de incorporação do nitrogênio.

Para a simulação do processo de dopagem substituímos de maneira aleatória átomos de

carbono por átomos de nitrogênio. A única restrição nesse processo é que dois átomos de nitrogênio não poderiam ser ligados. Num processo de crescimento a molécula de nitrogênio formada seria muito estável fazendo com que o nitrogênio não permanecesse nas paredes do nanotubo.

Como estamos interessados na análise da geometria e propriedades eletrônicas com relação à concentração de dopantes, as concentrações de nitrogênio ( $[N]/[C]$ ) escolhidas para este estudo foram: 3%, 5%, 10%, 12%, 15%, 18% e 20%.

Nesse estudo, foram empregadas técnicas de química quântica diversas. Após a otimização das geometrias através do método semi-empírico *Parametric Method 3* (PM3), obtivemos dados referentes não só à geometria como também e às energias envolvidas no processo de substituição dos átomos de carbono por nitrogênio. A estrutura eletrônica dessas super-moléculas foi obtida via *Density Functional Theory* (DFT) através do funcional **BLYP/6-31G** [79]<sup>1</sup>.

### 4.1.1 Morfologia e estabilização das estruturas tubulares

Na Fig. 4.1 mostramos os resultados para os Calores de Formação de nanotubos *armchair* e *zig-zag*. A análise desses resultados mostrou que os nanotubos *armchair* são energeticamente mais estáveis.

A estabilidade dos nanotubos de maior diâmetro é uma consequência de suas características estruturais. No caso dos nanotubos *zig-zag* à medida que seu diâmetro aumenta, os tubos com essa quiralidade apresentam características cada vez mais próximas do grafite - a forma alotrópica mais estável do carbono. Essa é a razão porque o nanotubo (10,0), de maior diâmetro, é mais estável que o nanotubo (6,0). Entre os nanotubos *armchair*, o nanotubo (8,8) é energeticamente mais estável que o (4,4). Entretanto, a rede hexagonal de carbonos no (8,8) não apresenta suas ligações uniformes como no caso dos nanotubos *zig-zag*. Se compararmos o Calor de Formação ( $\Delta H_f$ ) de um nanotubo (8,8) com todos os seus comprimentos ligação uniformes com o mesmo nanotubo que apresente uma estrutura trimerizada, verificaremos que a segunda estrutura é energeticamente mais estável que a primeira (uma diferença de  $4.3 \times 10^{-2}$  eV/átomo). Devido aos efeitos de curvatura, o nanotubo (4,4) não possui a estrutura trime-

<sup>1</sup>Para maiores detalhes sobre a DFT e dos Funcionais, veja o Apêndice E e as referências indicadas.

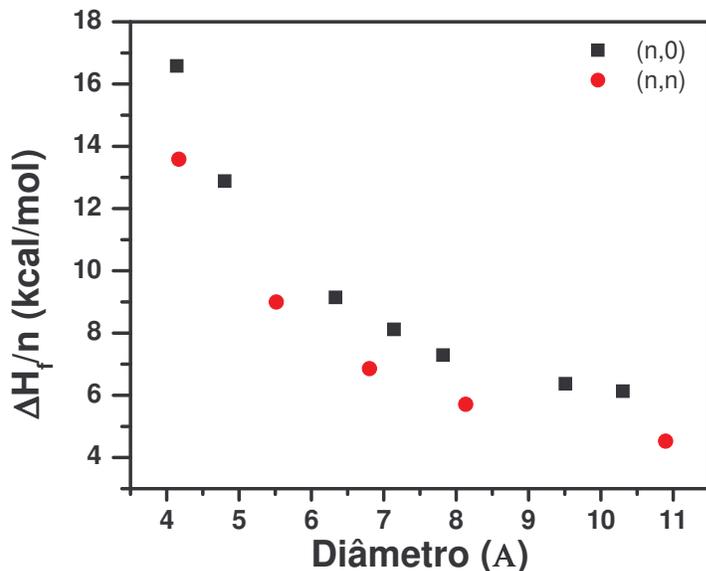


Figura 4.1: Calor de Formação ( $\Delta H_f$ ) calculado via método semi-empírico PM3 dividido pelo número total de átomos como função do diâmetro, para nanotubos de carbono puro. Quando comparamos os resultados para nanotubos de diferentes quiralidades - e de aproximadamente mesmo diâmetro - verificamos que os nanotubos *armchair* são energeticamente mais estáveis que os nanotubos *zig-zag*.

rizada dos demais nanotubos *armchair*. Por isso, o nanotubo (4,4) é energeticamente menos estável que o nanotubo (8,8).

Entretanto, ao ser incluído o átomo de nitrogênio na rede hexagonal, observamos mudanças significativas relacionadas à energia de formação dos nanotubos zig-zag. Subtraindo-se os valores das energias de formação dos nanotubos de uma determinada quiralidade - onde foram introduzidos nitrogênios - do mesmo nanotubo formado apenas por carbonos, ( $\Delta H_f C_{n-x} N_x - \Delta H_f C$ ) e dividindo esse valor pelo número de nitrogênios incorporados(x), podemos avaliar a energia de substituição dos átomos carbono pelos átomos de nitrogênio na rede hexagonal.

Os resultados dos calores de formação calculados via método semi-empírico PM3 - Figura 4.2 - mostram que os nanotubos zig-zag são mais susceptíveis à incorporação do nitrogênio. A

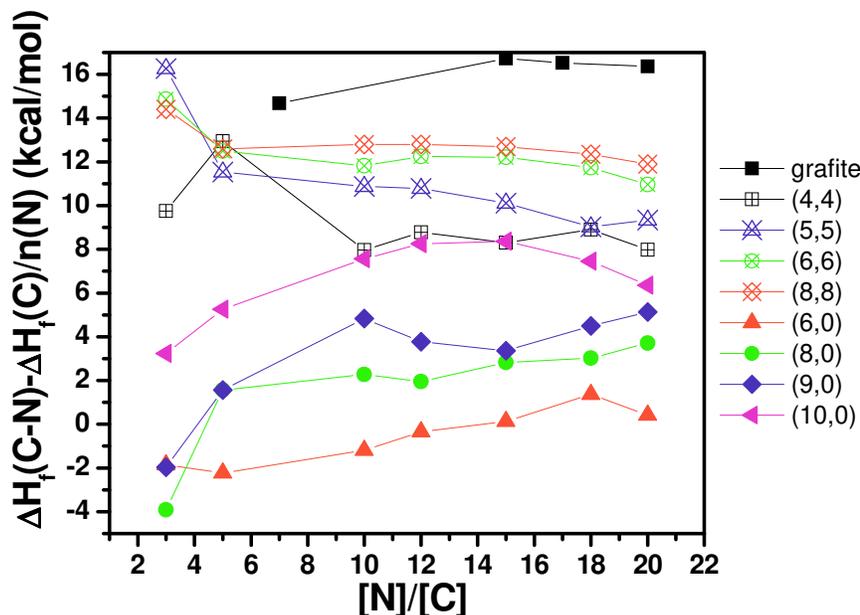


Figura 4.2: Resultados do Calor de Formação ( $\Delta H_f$ ) via cálculo PM3 como função da concentração de nitrogênio ( $[N]/[C]$ ), para um *cluster* de carbono e nitrogênio e vários nanotubos de nitreto de carbono considerados nesse trabalho. A análise desses resultados mostrou que a energia de incorporação de átomos de nitrogênio depende da helicidade e do diâmetro dos nanotubos. Nanotubos *zig-zag* são mais susceptíveis à essa incorporação. A incorporação de nitrogênio em estruturas de pequeno diâmetro diminui o estresse estrutural, o que resulta em sua estabilização energética.

estrutura aromática dos anéis hexagonais dos nanotubos *zig-zag* indica que esses nanotubos são mais flexíveis do ponto de vista estrutural, oferecendo uma menor resistência à incorporação do nitrogênio à sua estrutura. No caso dos nanotubos *armchair* essa energia de incorporação é bem superior à calculada para os nanotubos *zig-zag*. Encontramos diferenças da ordem de  $52 \times 10^{-2}$  eV/átomo para nanotubos de diâmetros próximos - (6,0) e (4,4); (5,5) e (9,0); (10,0) e (6,6) - com as mesmas concentrações iniciais de nitrogênio(3%).

Átomos de nitrogênio podem entrar na rede hexagonal dos nanotubos formando dois tipos de ligação com os átomos de carbono: (i) ligações  $sp^2$  planares que correspondem às ligações entre os átomos de carbono no grafite; (ii) ligações  $sp^3$  que são tridimensionais como no diamante e

saem do “plano gráfitico”.

Na Figura 4.3, podemos observar que a incorporação do nitrogênio gera modificações estruturais significativas nas paredes tubulares. Observamos que as paredes apresentam corrugações ao longo do comprimento do nanotubos as quais não eram observadas para nanotubos constituídos apenas por átomos de carbono. As paredes se tornam cada vez mais irregulares à medida que mais nitrogênios são incorporados, independentemente da quiralidade do nanotubo. Esse resultado mostra que os nanotubos com maior concentração  $[N]/[C]$  apresentam um maior caráter  $sp^3$  para as ligações C-N.

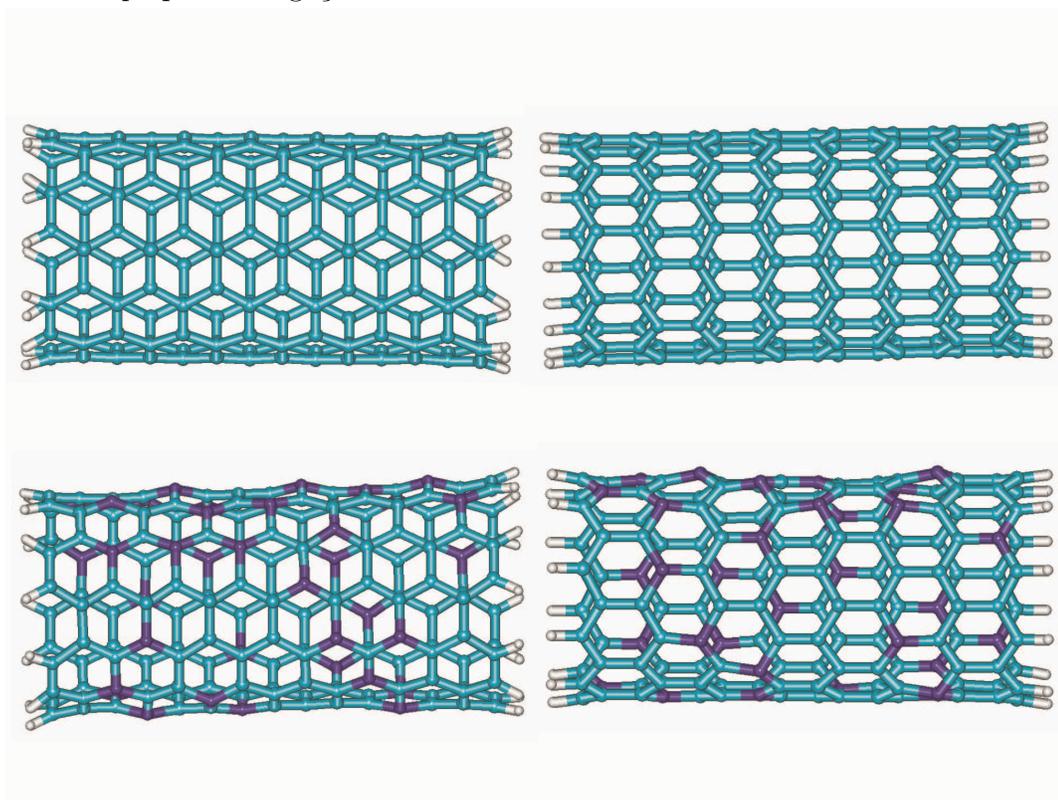


Figura 4.3: Perfil de diferentes nanotubos. Podem ser observadas modificações geradas pela incorporação de nitrogênio (tubos abaixo) em nanotubos de carbono (tubos acima): (a) tubo(6,6); (b) tubo (6,6) com  $[n]/[C] = 20\%$ ; (c) tubo (10,0); (d) tubo (10,0) com  $[N]/[C] = 20\%$ .

Uma visão global do processo de incorporação pode ser dado pela análise dos efeitos causados pelo nitrogênio nos seguintes tubos: (10,0), (6,0), (4,4) e (8,8)

A diferença entre os diâmetros dos nanotubos (10,0) e (6,0) é da ordem de 3 Å. O *zig-zag*

(10,0) seria o nanotubo com características estruturais mais próximas do grafite. Os anéis hexagonais aromáticos que constituem sua estrutura evidenciam o caráter  $sp^2$  das ligações C-C. Como esta estrutura é estável energética e estruturalmente, ela apresenta uma resistência a incorporação do nitrogênio. Após uma certa concentração  $[N]/[C]$  ocorre uma transição da estrutura "planar" do nanotubo (10,0) para uma estrutura tridimensional caracterizada pela ligação  $sp^3$  entre carbonos e nitrogênios. Esse resultado está em acordo com o estudo realizado por M.C. dos Santos e colaboradores [55] para o caso de uma folha de grafite dopada com nitrogênio.

O nanotubo (6,0), devido ao seu pequeno diâmetro, apresenta um estresse ao longo da direção circunferencial que pode ser verificado pelos valores dos comprimentos de ligação de 1,45Å nessa direção. Recentemente M.C. dos Santos e colaboradores [56] realizaram estudos em fulerenos de pequeno diâmetro com grande estresse estrutural. A dopagem desses fulerenos com nitrogênio diminuiu o estresse em suas ligações estabilizando energeticamente essas moléculas. O mesmo comportamento é observado no caso do nanotubo (6,0). Com base nesses resultados, podemos concluir que, em sistemas de pequeno diâmetro, o estresse devido à curvatura diminui quando o nitrogênio apresenta hibridização  $sp^3$ .

O nanotubo (8,8), apresenta duas características que o fazem ter os maiores valores para a energia de incorporação do nitrogênio. Além de possuir a alternância em suas ligações, como ele possui o maior diâmetro, esse será o tubo com paredes mais "lisas" dentre os nanotubos *armchair*. Suas paredes lisas o levam a responder de maneira semelhante ao nanotubo (10,0), com relação a substituição de carbonos por nitrogênios. Além disso, a presença do nitrogênio modificaria o padrão de alternância. Portanto, será necessário uma maior energia para substituir átomos de carbono por átomos de nitrogênio. Os resultados do cálculo da geometria desse tubo mostram que, após o valor  $[N]/[C]=15\%$  a desordem nas ligações  $sp^3$  entre carbonos e nitrogênios dá lugar a uma estrutura muito próxima à inicial (trimerizada).

O tubo (4,4) apresenta uma curvatura acentuada devido ao seu diâmetro reduzido. Seus comprimentos de ligação, maiores que dos outros nanotubos *armchair*, fazem com que o gasto energético para incorporação do nitrogênio seja menor se comparado com outros tubos de mesma quiralidade.

A flexibilidade dos nanotubos zig-zag também pode ser observada pelos resultados apresentados na Figura 4.4.

Nesse figura observamos que todos os nanotubos zig-zag encolhem quando átomos de ni-

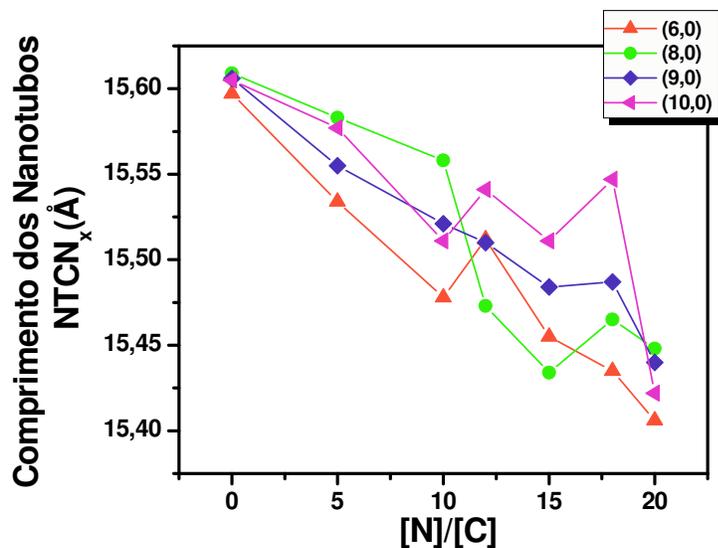


Figura 4.4: Comprimentos dos  $\text{NTCN}_x$  (*zig-zag*) calculados em função da concentração de nitrogênios. Observe que os nanotubos encolhem à medida que os átomos de nitrogênio são incorporados. O mesmo não foi observado no caso dos nanotubos *armchair*.

trogênio são incorporados à sua estrutura. Essa característica não foi encontrada para nenhum dos nanotubos *armchair*.

Como último resultado relacionado ao estudo das estruturas tubulares na presença de nitrogênio, analisamos também as modificações causadas pelo nitrogênio em estruturas fechadas por duas metades de fulereno.

Novamente foram escolhidos os nanotubos (5,5) e (9,0) por terem sido amplamente explorados por nós no caso de nanotubos de carbono puros. Nesse estudo, com exceção dos sistemas com concentração de nitrogênio superiores a 12 %, tomamos as geometrias anteriormente calculadas e as fechamos com duas metades de fulereno  $\text{C}_{60}$ . A geometria dessas novas moléculas foi calculada, utilizando-se o mesmo hamiltoniano que no caso dos nanotubos abertos. Para concentrações maiores que 12 %, o processo de substituição de átomos de carbono por átomos de nitrogênio foi o mesmo assumido no estudo dos nanotubos saturados nas pontas por hidrogênio.

Na Fig. 4.5, mostramos os resultados relacionados à energia de incorporação do nitrogênio nos nanotubos (5,5) e (9,0) fechados por duas metades do fulereno  $\text{C}_{60}$  (símbolos cheios). Para comparação, colocamos os resultados referentes ao mesmo tipo de nanotubo saturados com

hidrogênio nas pontas (símbolos abertos).

Comparando os resultados para a energia de incorporação do nitrogênio para os nanotubos (5,5) abertos e fechados, podemos observar que essas não variam significativamente quando as metades de fulerenos são incluídos. Recordando os resultados para os nanotubos *armchair* constituídos apenas por átomos de carbono, verificamos que a inclusão dos *caps* não dava origem a mudanças significativas na estrutura trimerizada dessa classe de nanotubos. Logo, não esperávamos grandes mudanças na energia de incorporação de átomos de nitrogênio quando os *caps* fossem incluídos nas estruturas tubulares.

No caso dos nanotubos *zig-zag*, as diferenças de energia calculadas para os nanotubos com e sem *cap* são consideráveis. Temos uma diferença de aproximadamente  $21,68 \times 10^{-2}$  eV/átomo entre duas estruturas com e sem a inclusão dos fulerenos. Se novamente considerarmos os resultados relacionados às estruturas do nanotubos *zig-zag* (9,0) de carbono, verificaremos que a inclusão dos *caps* gera grandes modificações nos comprimentos de ligação dessa classe de nanotubos. Os comprimentos não são mais uniformes ao longo do eixo, apresentando diferenças da ordem de 0,027Å. Podemos dizer que agora a geometria do nanotubo (9,0) se aproxima da geometria dos nanotubos *armchair*. Por analogia, a introdução de átomos de nitrogênio nessa nova estrutura será tão difícil quanto no caso dos nanotubos *armchair*.

Baseados nesses resultados, podemos concluir que as mudanças estruturais provocadas pela presença dos *caps* nos nanotubos *zig-zag* influenciará na substituição de átomos de carbono por átomos de nitrogênio nos nanotubos de nitreto de carbono.

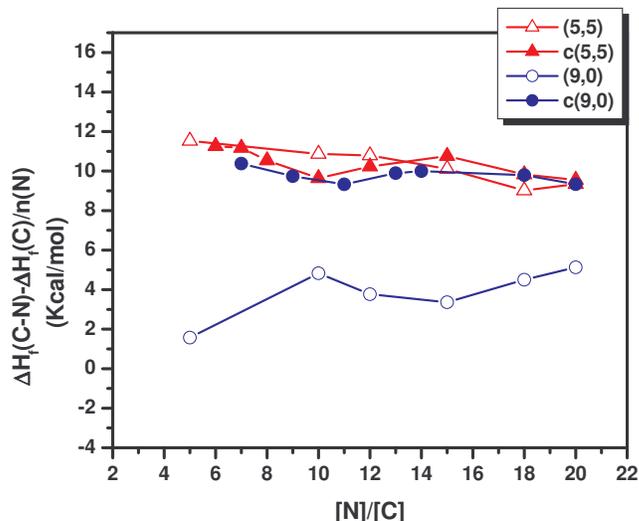


Figura 4.5: Calor de Formação dos NTCN<sub>x</sub> zig-zag e armchair em função da concentração de nitrogênios. Observe a grande diferença em energia entre que os nanotubos zig-zag fechados e abertos. Isso se deve ao fato das grandes mudanças estruturais causadas pela introdução dos caps. A mesma diferença não foi verificada no caso dos nanotubos armchair.

#### 4.1.2 Estabilização de Nanojunções via incorporação de nitrogênio

Desde sua descoberta em 1991 [1], as pesquisas relacionadas aos nanotubos de carbono em sua forma pura ou dopada não param de se diversificar e, por esse motivo, têm mostrado que as propriedades eletromecânicas desses novos materiais são surpreendentes.

Apesar dos avanços nos processos de crescimento de nanotubos, ainda constitui-se um desafio tecnológico o desenvolvimento de uma técnica que torne possível o controle do crescimento de um nanotubo com diâmetro e quiralidade pré-determinados. Além disso, no caso de nanotubos formados apenas por átomos de carbono, podemos encontrar entre os nanotubos alinhados, estruturas que apresentam defeitos e distorções ao longo do comprimento das estruturas tubulares.

Três são os possíveis defeitos ao longo da estrutura tubular dos nanotubos:

- 1) defeitos topológicos que constituem-se no aparecimento de anéis que não hexagonais na rede;

2) rehibridização, habilidade do átomos de carbono se hibridizar entre  $sp^2$  e  $sp^3$ ;  
3) defeitos que surgem por ligações incompletas o que leva ao aparecimento de vacâncias ao longo do tubo.

Os defeitos de interesse nessa tese e em muitos outros trabalhos são os defeitos topológicos. As propostas teóricas de como gerar esses tipos de defeitos e criar junções com nanotubos vêm desde 1994 com Brett I. Dunlap [57]. Esse autor imaginou a criação de junções em nanotubos a partir da introdução de um par pentágono-heptágono na rede hexagonal. Segundo esse trabalho, um par pentágono-heptágono seria o menor defeito topológico que poderia existir numa junção formada por nanotubos de carbono.

Surge então um novo interesse: a criação de nanoestruturas formadas pela junção de dois ou mais nanotubos de diversas quiralidades. Nanojunções formadas por um nanotubo metálico e um nanotubo semicondutor poderiam formar um diodo retificador molecular [58, 59].

Teoricamente, a criação desses defeitos seria bastante simples e variaria de acordo com a junção desejada. Vários autores propuseram junções tipo **L**, **Y**, **T** [33, 34], entre outras [35], conectando nanotubos de diversas quiralidades com a inclusão de anéis pentagonais e heptagonais na rede hexagonal. Para formar junções que apresentem estruturas mais relaxadas, anéis octagonais também podem ser incluídos na rede [34].

Algumas propriedades eletrônicas dessas nanojunções também foram calculadas [33, 34, 36, 37], demonstrando a possibilidade de utilização dessas estruturas ramificadas no desenvolvimento de nanodispositivos.

Entretanto, apesar de todos os avanços, ainda tem se mostrado muito difícil o crescimento dessas estruturas de maneira controlada e em grande quantidade. Recentemente, foi reportada uma técnica de crescimento controlado [38] onde as junções aparecem em grande quantidade ao longo de uma mesma ramificação. Destacamos que essas nanojunções também apresentam estruturas tipo **bambu** ao longo de seu comprimento.

Outra tentativa de se criar um nanojunção seria através de processos de solda [61]. Todavia a região de conexão ainda é bastante irregular, apresentando uma grande quantidade de material amorfo.

Em nanotubo de nitreto de carbono, por outro lado, estruturas tipo **bambu** e defeitos surgem naturalmente durante o processo de crescimento [62, 63]. Estudos experimentais têm mostrado que os átomos de nitrogênio incorporados localizam-se em sua maioria nas regiões das dobras [64]. Com base em nossos resultados teóricos, podemos sugerir que uma alternativa

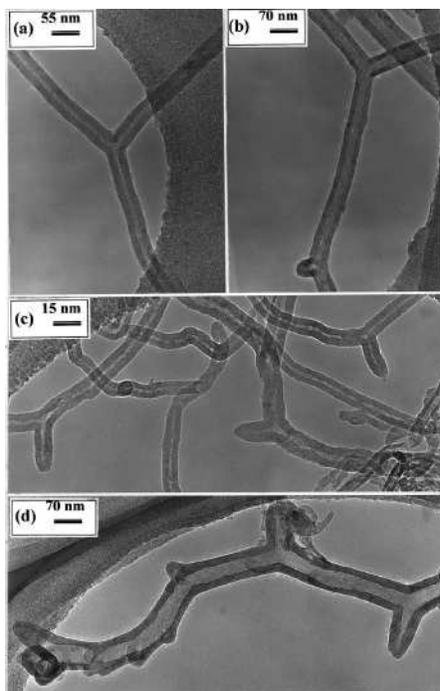


Figura 4.6: Micrografia via TEM de junções Y ao longo do comprimento de nanotubos de carbono [60].

para a formação de nanojunções seria a dopagem controlada de nanotubos levando à criação de defeitos e conseqüentemente, de nanoestruturas ramificadas.

Uma evidência experimental de nossos resultados são as nanojunções fabricadas por H. Sjoström e colaboradores, onde foi realizado o crescimento de heterojunções **C/C-N**, **C-N/C** e **C/CN/C** [65]; e no estudo experimental de J.D. Guo e colaboradores, onde foram crescidas heterojunções **BCN** [66].

Estruturas tubulares fechadas, conhecidas como *nanoboxes*, também foram sintetizadas a partir de uma combinação de átomos de carbono, boro e nitrogênio [67] (vide Fig. 4.7).

O objetivo central do estudo descrito nesta seção foi entender qual o papel do nitrogênio na formação dessas estruturas ramificadas, analisando a estabilização estrutural de nanojunções e estruturas com curvaturas acentuadas.

As geometrias das estruturas tubulares, dobras, ramificações e *nanoboxes* foram otimizadas através da técnica de química quântica *Parametric Method 3* (PM3).

As supermoléculas apresentam entre 100 e 500 átomos, sendo as terminações saturadas com hidrogênio ou fechadas por fulerenos.

No caso das estruturas tubulares, os átomos de nitrogênio foram substituídos de maneira aleatória no lugar dos átomos de carbono. Pelos resultados mostrados na seção 4.1.1, a energia associada à incorporação do nitrogênio depende da helicidade e diâmetro dos nanotubos. Nanotubos *zig-zag* de pequeno diâmetro apresentam os menores valores de entalpia de formação. Nanotubos *zig-zag* dopados com nitrogênio são mais estáveis que nanotubos *armchair* de mesmo diâmetro. Entretanto, apesar da corrugação das paredes dos tubos o nitrogênio substitucional não cria curvaturas acentuadas após sua incorporação. Desta forma, para *design* das nanojunções é necessária a introdução de três tipos de defeitos topológicos: anéis pentagonais, heptagonais e octagonais.

Num primeiro momento, calculamos a geometria das dobras e ramificações constituídas apenas por átomos de carbono. Como parâmetro de comparação para o tamanho das ligações C-C, adotamos o valor de 1,43 Å. Valores muito maiores ou muito menores que esse nas regiões de defeito indicariam pouca estabilidade estrutural. Analisando sua estrutura, verificamos a existência de um grande estresse estrutural na região de defeitos. Isso nos levou a concluir que muitas dessas estruturas propostas teoricamente e calculadas via teoria *Tight Binding* não seriam quimicamente estáveis.

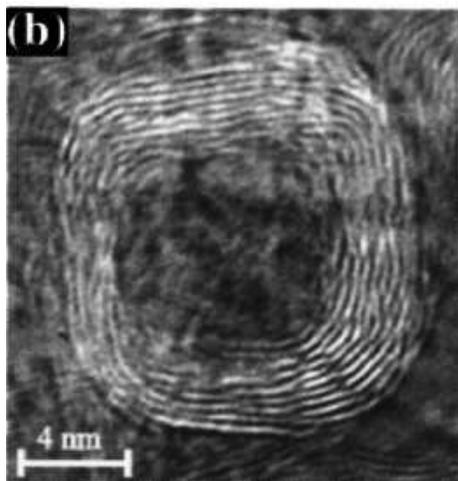


Figura 4.7: Micrografia via técnica TEM de uma *nanobox* constituída de átomos de boro, carbono e nitrogênio. [67].

Nas Figuras 4.8 e 4.9, podemos ver que os comprimentos de ligação na região dos defeitos se encontram entre 1,45 e 1,54 Å. Os valores indicam que essas nanoestruturas não são estáveis e são mais fáceis de serem rompidas.

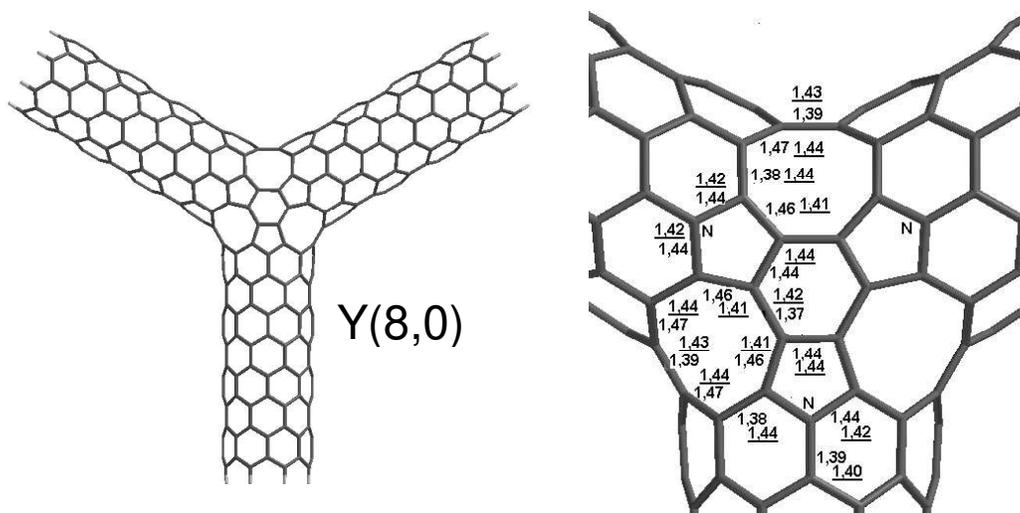


Figura 4.8: Nanojunção formada por três nanotubos (8,0). A estrutura à direita é uma visão detalhada da região da junção onde encontramos os anéis octagonais e pentagonais. Os comprimentos de ligação mostrados são dados em Angstroms. Os valores sublinhados correspondem aos comprimentos de ligação calculados após a substituição dos átomos de nitrogênio. A partir desses resultados, verificamos que a inclusão dos átomos de nitrogênio na região da junção diminui o grau de alternância entre as ligações o que diminui o estresse estrutural.

Continuando nosso estudo, iniciamos a substituição de átomos de carbono por átomos de nitrogênio em várias regiões das nanoestruturas. A partir da análise conformacional, concluímos ser energeticamente mais favorável a substituição do nitrogênio nos anéis pentagonais do que nos hexágonos.

Se analisamos a região da junção com nitrogênios nos anéis pentagonais, verificamos uma mudança significativa nos comprimentos de ligação. Verificamos uma diminuição no grau de alternância entre as ligações, as quais mostram-se mais próximas do valor de 1,43 Å. Podemos concluir que a substituição de átomos de carbono por átomos de nitrogênio nas regiões de defeitos diminui o estresse estrutural.

Dois são os processos responsáveis pela estabilização desses hetero-nanotubos:

a) estabilização estrutural: o efeito de repulsão gerado pelos pares isolados do nitrogênio diminui os ângulos de ligação entre o nitrogênio (no topo da estrutura piramidal) e os carbonos ligados a ele, diminuindo o estresse estrutural causado pela grande curvatura e estabilizando a geometria da região da junção;

b) estabilização eletrônica: Como o nitrogênio tem um elétron de valência a mais que o carbono, num pentágono ele simula um anel hexagonal com relação ao número de elétrons. Ou seja, um pentágono com 1 nitrogênio tem o mesmo número de elétrons que um hexágono constituído apenas por carbonos. Assim, o sistema estabiliza eletronicamente.

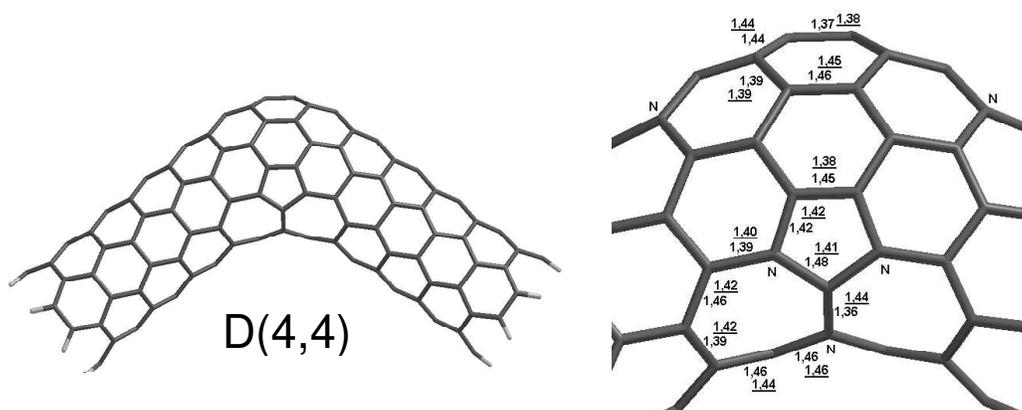


Figura 4.9: Estrutura otimizada de uma junção construída a partir de dois nanotubos (4,4). A estrutura à direita é uma visão detalhada da região da junção onde encontramos anéis heptagonais e pentagonais. Os comprimentos de ligação mostrados são dados em Angstroms. Os valores sublinhados correspondem aos comprimentos de ligação calculados após a substituição dos átomos de nitrogênio. A diminuição do grau de alternância entre as ligações estabiliza estruturalmente a região da junção.

## 4.2 Estrutura Eletrônica de Nanotubos de Nitreto de Carbono

Nas seções anteriores estudamos a morfologia dos nanotubos de nitreto de carbono ( $\text{NTCN}_x$ ). Concluímos que a presença do nitrogênio altera de maneira importante a estrutura desses tubos. Experimentalmente sabe-se que os  $\text{NTCN}_x$  apresentam irregularidades em suas paredes. Formam estruturas com muitas ligações incompletas (*dangling bonds*) e estruturas tipo bambu, dependendo da concentração de dopantes. A partir de cálculos de química quântica verificamos que o nitrogênio corruga as paredes dos nanotubos. No entanto, estruturas com grandes curvaturas não são formadas somente pela introdução de nitrogênios substitucionais. Através da introdução de defeitos topológicos é possível reproduzir teoricamente alguns tipos de junções e estruturas de curvatura acentuada encontradas em filmes de nanotubos de carbono puros. Ao introduzir-se nitrogênio nas regiões de defeito verifica-se a estabilização estrutural e/ou eletrônica. Com esse resultado, concluímos que a presença do nitrogênio possibilita a criação de defeitos ao longo do comprimento do nanotubo. Esse resultado explica a existência de defeitos topológicos em maior quantidade em nanotubos  $\text{NTCN}_x$  do que em nanotubos de carbono puros.

Nessa seção analisamos como a presença do nitrogênio modifica as propriedades eletrônicas dos nanotubos. Nanotubos **BN** são previstos como isolantes [47, 48, 49, 50], independentemente do diâmetro, helicidade e número de camadas. Nanotubos **CB** ou **CN** são previstos com condutores metálicos [51, 52, 53].

Experimentalmente, nanotubos  $\text{CN}_x$  e  $\text{BNC}_x$  têm se mostrado eficientes com relação a emissão de elétrons via efeito de campo. Trabalhos experimentais têm reportado que  $\text{NTCN}_x$  podem emitir sob efeito de campos pouco intensos se comparados com nanotubos de carbono puros [30, 68]. Além disso,  $\text{NTCN}_x$  se mostram mais estáveis do que os  $\text{BNC}_x$  no que diz respeito ao tempo de operação a altas correntes (0,2 - 0,4 A/cm<sup>2</sup>). As propriedades de emissão se deterioram após alguns minutos no caso de nanotubos  $\text{BNC}_x$  [30].

A geometria dos nanotubos os faz ideais para o desenvolvimento de emissores de elétrons por efeito de campo utilizados na criação de painéis planos e delgados substituindo os de tubos de raios catódicos e os painéis delgados via plasma.

Nesse estudo procuramos verificar se realmente a dopagem de nanotubos a diferentes concentrações de nitrogênio, modifica o comportamento semicondutor dos nanotubos para metálicos. Foram estudados também nanotubos fechados por fulerenos tanto pertencentes ao grupo dos *armchair* quanto *zig-zag*. Procuramos com isso analisar se realmente nanotubos fechados seriam melhores candidatos a emissores por efeito de campo devido à presença dos anéis pentagonais encontrados nos *caps* formados a partir de fulerenos C<sub>60</sub>.

Para tanto, assumimos os nanotubos cujas geometrias foram calculadas via hamiltoniano PM3. A partir dessas geometrias, calculamos a estrutura eletrônica dos nanotubos com e sem nitrogênio via teoria DFT utilizando-nos do funcional **BLYP** na base **6-31G**.

Nas figuras 4.10 e 4.11 apresentamos as densidades de estado obtidas via teoria DFT. As densidades de estado foram simuladas pela convolução de histogramas com gaussianas de largura 0,5 eV.

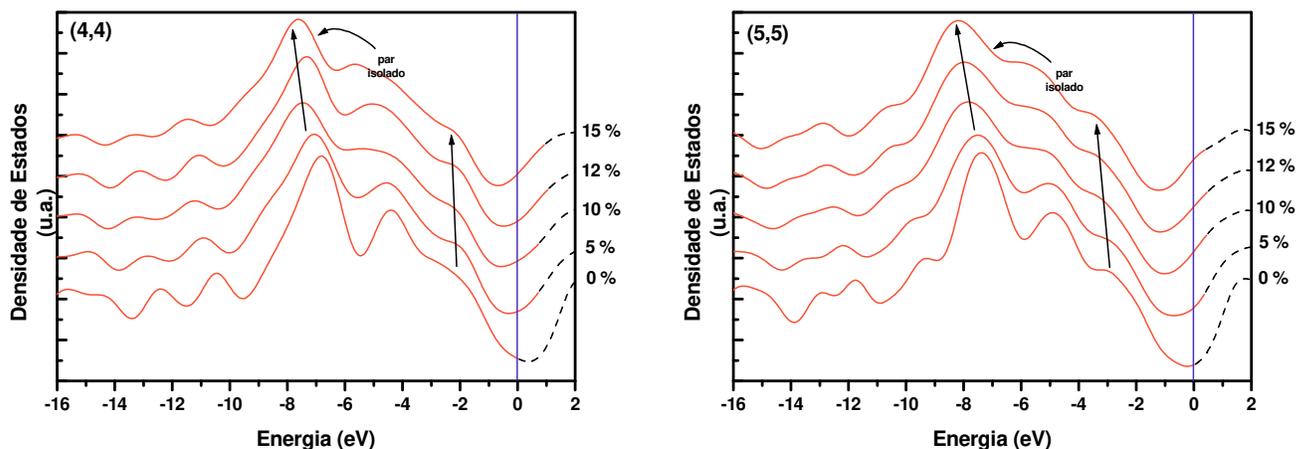


Figura 4.10: Densidades de estados eletrônicos DFT-BLYP para nanotubos (4,4) e (5,5). Podemos observar o deslocamento dos picos em 7 eV e 2 eV para regiões de menor energia. Para os nanotubos dopados, na região a 7 eV abaixo da Energia de Fermi encontramos os pares isolados de nitrogênio.

Usualmente através desse processo obtém-se no espectro simulado pequenas oscilações devido ao efeito de tamanho finito. Nesse espectro as linhas pontilhadas correspondem a densidade associada com os estados vazios (banda de condução). Em todas as Figuras, as curvas inferiores correspondem aos nanotubos de grafite puro. A energia de Fermi dos nanotubos de carbono puros foram deslocadas para o valor zero para efeitos de comparação. Verificamos dois picos

característico: entre 2 e 3 eV e a  $\sim 7$  eV tanto para nanotubos *armchair* quanto para nanotubos *zig-zag*. No caso dos nanotubos *zig-zag* há um pequeno pico no topo da banda de valência (não mostrado na Figura) devido a efeitos de ponta. Se comparamos a densidade de estados dos nanotubos abertos e fechados esses efeitos desaparecem devido à introdução dos *caps*.

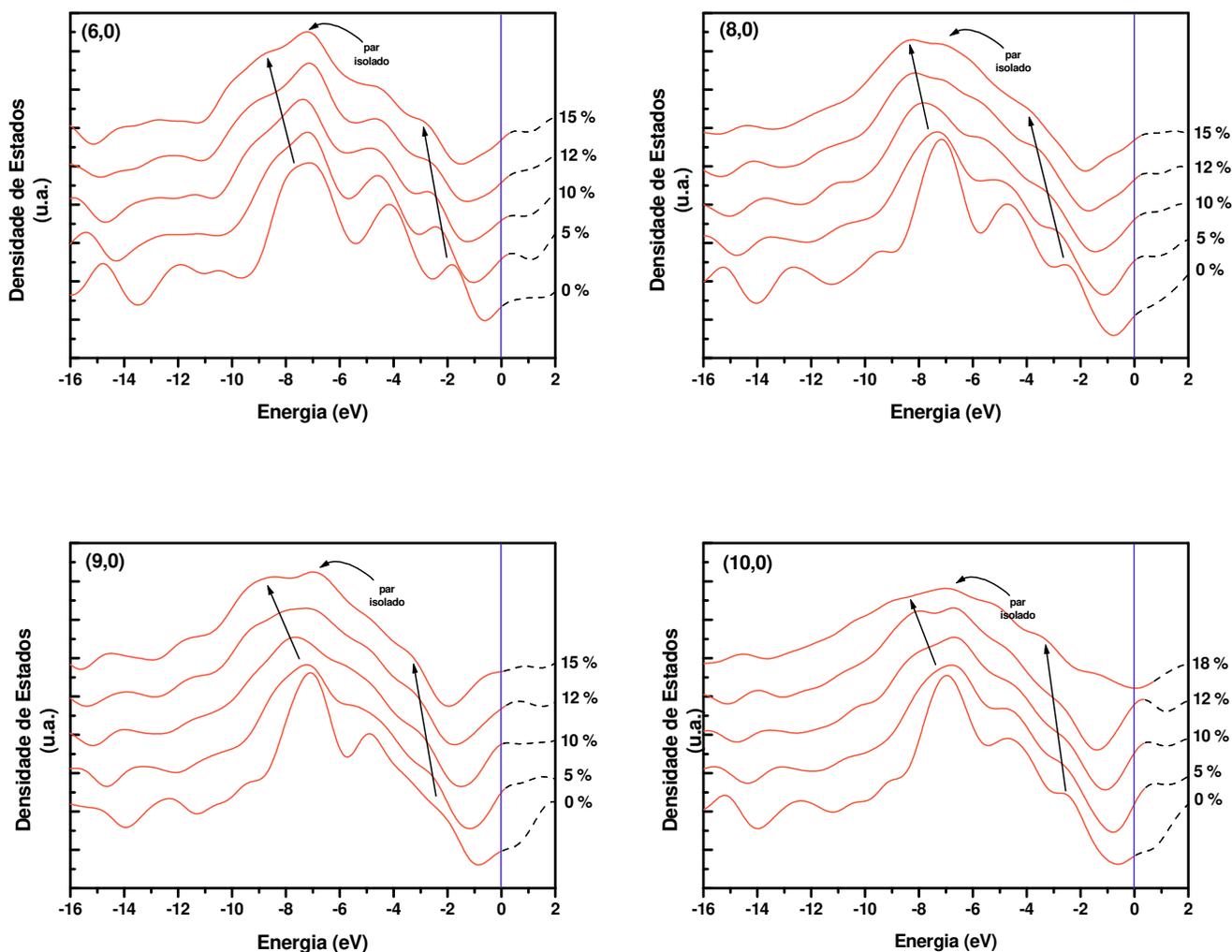


Figura 4.11: Densidade de estados DFT-BLYP para nanotubos *zig-zag*. Além do deslocamento dos picos em 3 e 7 eV para regiões de menor energia, observa-se o aumento de um pico localizado a 7 eV abaixo da Energia de Fermi à medida que a dopagem aumenta. Esse pico se mostra bastante pronunciado para nanotubos cujas paredes são muito distorcidas na presença dos nitrogênicos.

Com a substituição de átomos de carbono por átomos de nitrogênio as seguintes mudanças ocorrem na estrutura eletrônica dos NTCN<sub>x</sub>: (i) aparecimento de um pico no topo da banda de valência. Esse pico está relacionado com a incorporação do nitrogênio que contribui com dois elétrons extra para o sistema  $\pi$ ; (ii) o pico predominante em  $\sim 7$  eV (para tubos de carbono puro), associado aos orbitais  $\sigma$  de ligações **C-N** é deslocado para regiões de menor energia (cerca de 1 eV para os maiores valores de  $[N]/[C]$ ); (iii) o surgimento de uma banda localizada a aproximadamente 7 eV abaixo da Energia de Fermi para nanotubos dopados. Essa banda está associada aos pares isolados do nitrogênio. Se observarmos as paredes dos NTCN<sub>x</sub>, verificaremos que à medida que mais heteroátomos são introduzidos, mais corrugadas as paredes se tornam. Isso é resultado das estruturas tridimensionais formadas pelos átomos de nitrogênio ligados aos de carbono, característica da hibridização  $sp^3$ . Se compararmos as densidades de estado entre os nanotubos *zig-zag*, verificaremos que o pico relacionado aos pares isolados está mais pronunciado no caso do nanotubo (6,0). Dentre os tubos *zig-zag* esse é o nanotubo mais corrugado. Os nanotubos *armchair* apresentam paredes mais "lisas" se comparadas com os tubos (n,0) com a mesma concentração de nitrogênio. Logo, o pico correspondente aos pares isolados não é evidente como no caso dos nanotubos (n,0). Na figura 4.12 mostramos em detalhes os estados localizados próximos à Energia de Fermi. As concentrações do nitrogênio mostrados nessas figuras variaram entre 5% e 15% (com exceção do nanotubo (10,0)). O comportamento semicondutor dos nanotubos é modificado pela introdução de novos níveis na região dos *gaps* independentemente da quiralidade dos nanotubos.

Se analisamos agora a forma dos orbitais de fronteira, verificamos diferenças de comportamento mediante a inclusão dos heteroátomos para nanotubos *armchair* e *zig-zag*.

Para nanotubos *zig-zag* com  $[N]/[C] = 0\%$  os cálculos DFT mostram que, esses apresentam os orbitais de fronteira localizados nas pontas. Isso poderia ser um indicativo da possibilidade de utilização desses nanotubos em dispositivos emissores por efeito de campo (FED). O mesmo não ocorre no caso dos nanotubos *armchair* (Figs. 4.13 a 4.16). Os orbitais de fronteira estão delocalizados ao longo da molécula.

Para concentrações  $[N]/[C] \neq 0$ , encontramos uma localização dos orbitais de fronteira na região das pontas no caso dos nanotubos *armchair*. Já no caso dos nanotubos *zig-zag* os estados de ponta se deslocalizam com a introdução do nitrogênio.

Outro ponto discutido atualmente se refere à possibilidade de melhores resultados em FED's

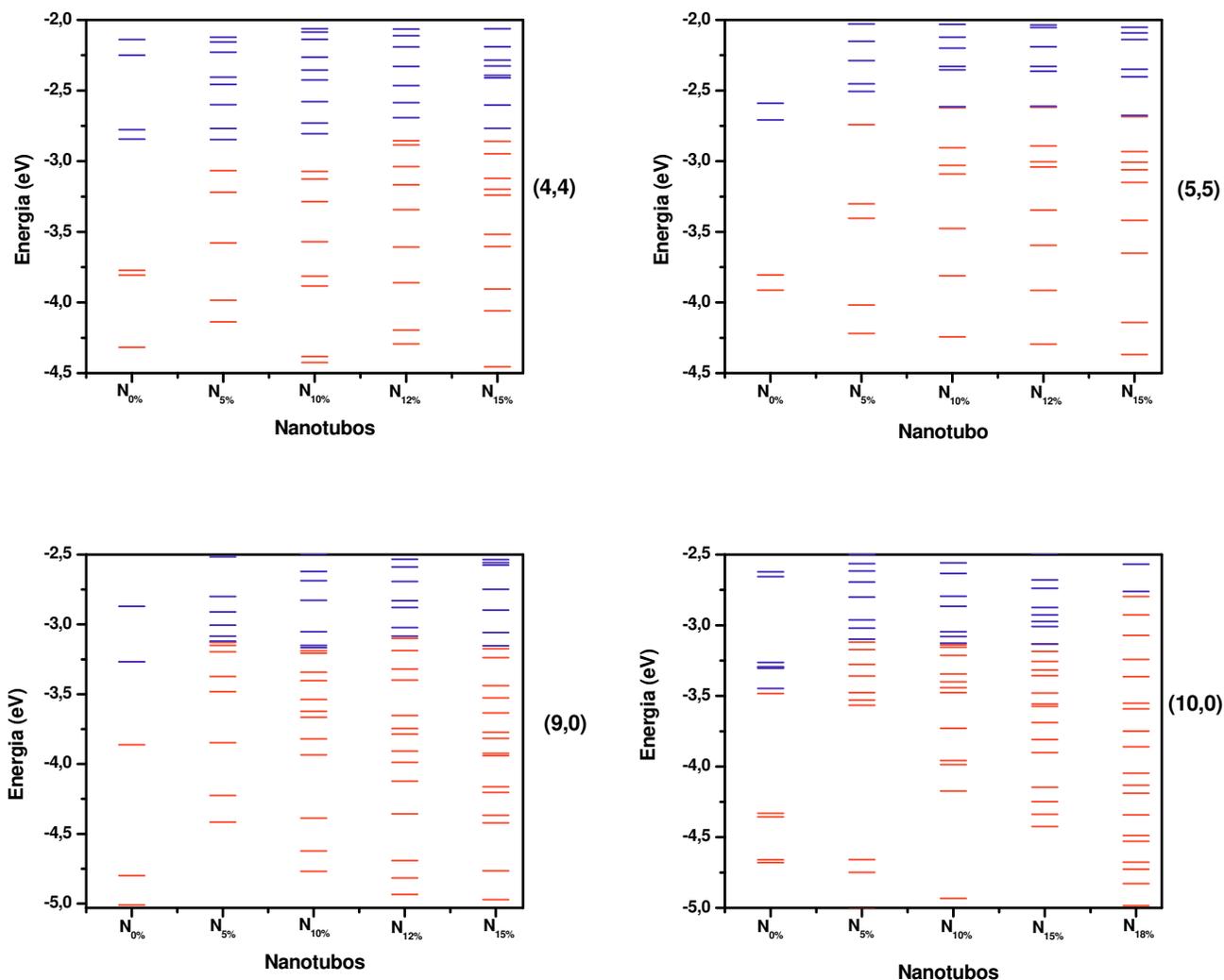


Figura 4.12: Visão detalhada dos últimos estados eletrônicos ocupados e os primeiros estados eletrônicos desocupados para nanotubos *armchair* e *zig-zag*. Em vermelho temos os estados referentes aos níveis preenchidos e em azul aos níveis desocupados. O número de estados total é o mesmo para nanotubos de mesmo índice (n,m). À medida que nitrogênios são introduzidos, novos estados são criados na região dos *gaps*. Os estados de ponta desaparecem (vide Figs. 4.13 a 4.16). Todos os nanotubos tornam-se metálicos.

utilizando-se nanotubos fechados. Segundo alguns autores [46] a existência de anéis pentagonais nos *caps* geraria estados localizados nas pontas devido à curvatura positiva nessa região. Isso geraria uma concentração de elétrons nessa região sugerindo que esses tubos seriam bons

candidateados para o desenvolvimento de dispositivos emissores por efeito de campo (FED's).

Nossos cálculos realizados via técnicas de química quântica mais sofisticadas mostraram que não há uma localização preferencial da função de onda na região das pontas devido à presença dos *caps*. Tanto em nanotubos *armchair* como *zig-zag* formados exclusivamente por átomos de carbono os estados se encontram delocalizados. Nossos cálculos preliminares com NTCN<sub>x</sub> fechados com baixa concentração de nitrogênio não demonstraram mudanças nesse comportamento.

Com base nesse estudo teórico pudemos concluir que a introdução de átomos de nitrogênio provoca mudanças não só estruturais, mas também na estrutura eletrônica para os nanotubos *armchair* e *zig-zag* estudados.

Com relação à possibilidade de desenvolvimento de FED's a partir de nanotubos, podemos concluir que os nanotubos abertos seriam uma proposta melhor sendo que a presença do nitrogênio faria com que os nanotubos *armchair* apresentem estados localizados na ponta. Sendo assim, nanotubos *zig-zag* puros e *armchair* dopados seriam as propostas para o desenvolvimento de FED's.

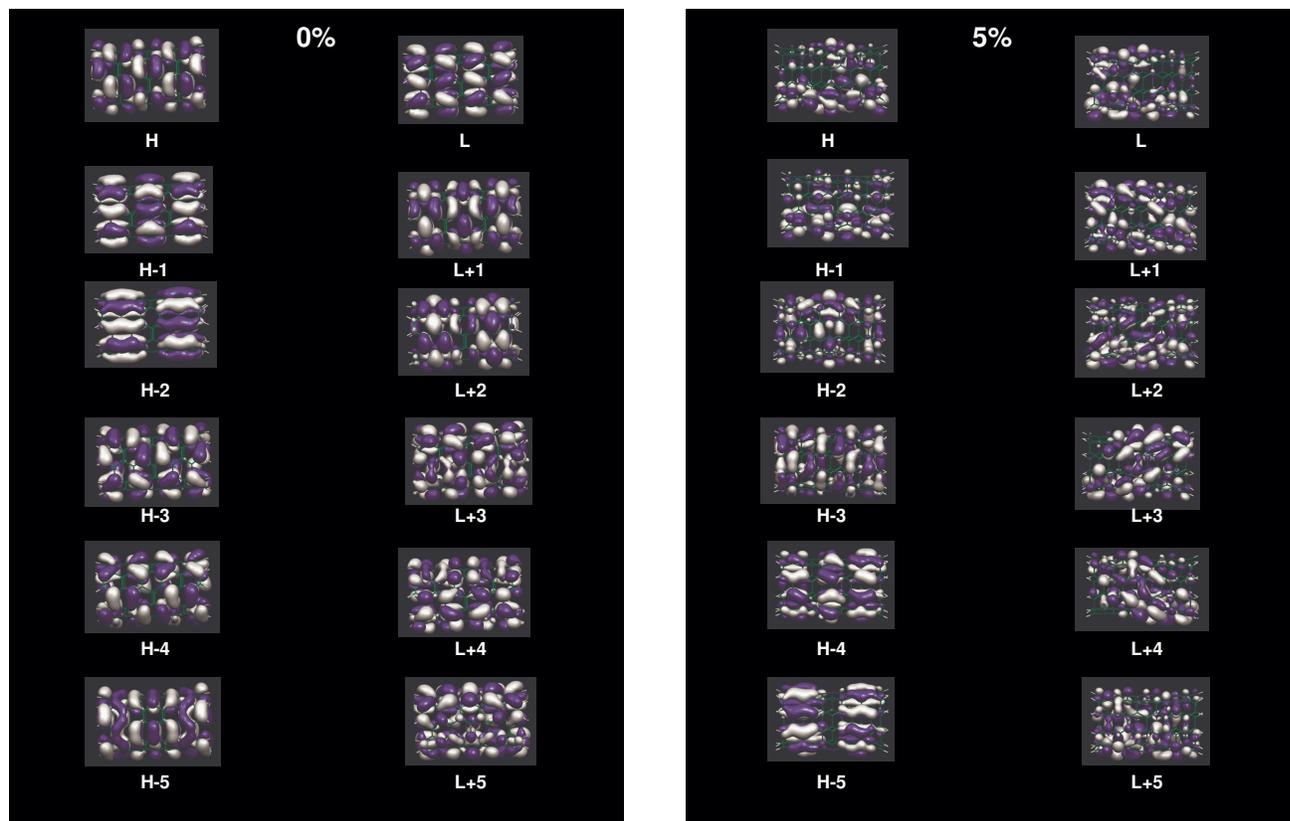


Figura 4.13: Aspecto dos orbitais moleculares de H-5 a L+5 para o nanotubo (5,5) com 0 % (à esquerda) e 5% (à direita) de nitrogênio. Em ambos casos, temos estados estendidos por toda a molécula.

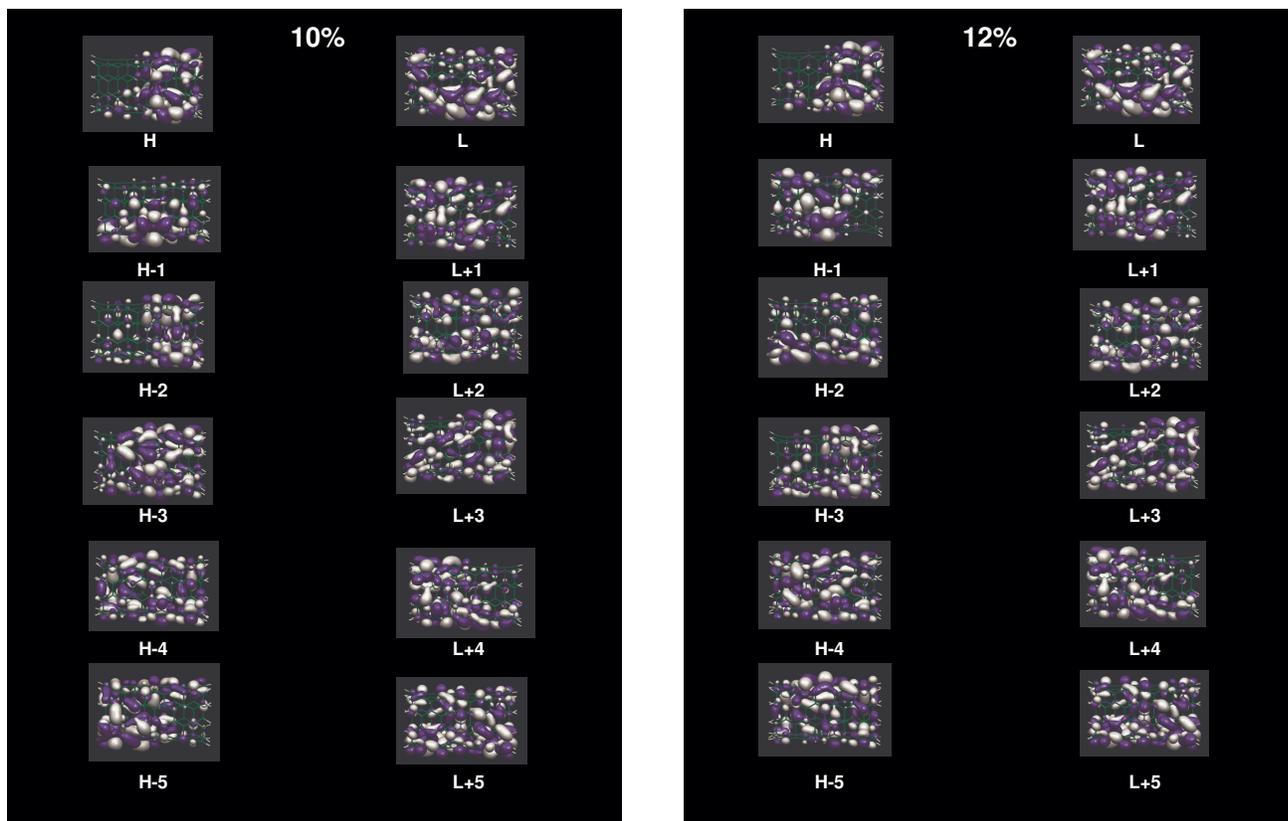


Figura 4.14: Aspecto dos orbitais moleculares de H-5 a L+5 para o nanotubo (5,5) com 10 % (à esquerda) e 12% (à direita) de nitrogênio. Observe que, diferentemente do caso desse tubo constituído apenas por carbonos, encontramos o orbital molecular HOMO localizado na ponta.



Figura 4.15: Aspecto dos orbitais moleculares de H-5 a L+5 para o nanotubo  $(9,0)$  com 0 % (à esquerda) e 5% (à direita) de nitrogênio. Observe que, diferentemente do caso desse tubo constituído apenas por carbonos, encontramos os orbitais estendidos por toda a molécula.

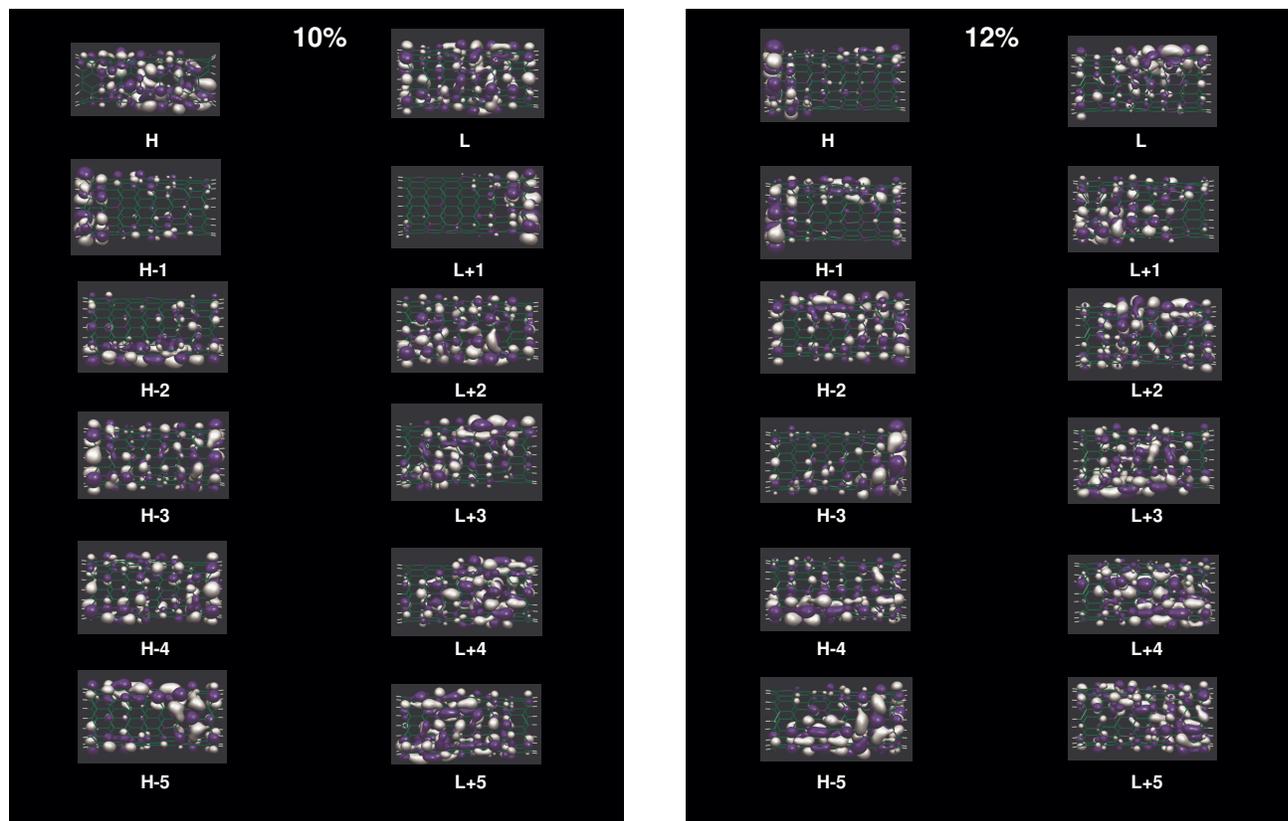


Figura 4.16: Aspecto dos orbitais moleculares de H-5 a L+5 para o nanotubo **(9,0)** com 10 % (à esquerda) e 12% (à direita) de nitrogênio. As funções de onda encontram-se estendidas por toda a molécula.



## CAPÍTULO 5

---

# ESTUDO DA ENERGIA DE IONIZAÇÃO DE CAROÇO EM SISTEMAS $CN_x$

---

Neste capítulo calculamos a energia de ligação do orbital N1s para moléculas contendo átomos de nitrogênio ligados a átomos de carbono  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ . Nesse estudo consideramos que essas moléculas estavam inseridas em um meio contínuo com diferentes valores para a constante dielétrica do meio ( $\epsilon$ ).

Os resultados levaram-nos a concluir que o valor da energia de ionização diminui com o aumento da constante dielétrica do meio amorfo. Este estudo nos permitiu dar uma interpretação mais detalhada sobre o espectro XPS para filmes  $CN_x$ .

Compostos de nitreto de carbono recentemente têm atraído grande atenção de experimentais e teóricos devido as suas propriedades físicas, mecânicas e eletrônicas. O interesse nesses sistemas vem da previsão teórica [71] de um composto de nitreto de carbono ( $C_3N_4$ ) super duro. Os compostos  $CN_x$  produzidos até o presente momento apresentam concentrações de nitrogênio menores que a proporção 3 : 4 e suas estruturas são semelhantes à do grafite. Há portanto, um interesse especial em se conhecer como nitrogênio se liga ao carbono em

compostos CN<sub>x</sub>. Estudos teóricos através de métodos *ab initio* [72, 73] têm sido feitos, com especial atenção à energia de ligação do orbital **1s** do nitrogênio. Estes estudos têm auxiliado na compreensão dos espectros fotoeletrônicos de raios-X (XPS), uma das técnicas experimentais utilizadas na caracterização desses materiais. As interpretações feitas para a energia de ligação do estado **1s** do nitrogênio baseiam-se em cálculos teóricos que assumem que as moléculas estão no vácuo. Entretanto, sabemos que isso não é verdade. Durante os processos de medida há um meio polarizável onde as espécies se encontram imersas.

Estudos sobre o efeito da incorporação do nitrogênio na estrutura eletrônica de filmes de carbono têm mostrado uma característica interessante. Espectros XPS da ionização de caroço do nitrogênio (**N1s**) desses materiais mostram uma mudança na intensidade de dois picos (**398.2 e 400.5 eV**) à medida que o nitrogênio é incorporado [72]. Estudos teóricos associam esses dois picos a nitrogênios ligados a carbonos sp<sup>3</sup> e sp<sup>2</sup>, respectivamente. Uma explicação para esse comportamento seria o aumento da hibridização sp<sup>3</sup> - e uma diminuição da sp<sup>2</sup> - à medida que a concentração do nitrogênio no filme aumenta [73, 77].

Recentemente, resultados de medidas REELS (*Reflection Electron-energy-loss*), foram utilizados no cálculo da constante dielétrica de filmes CN<sub>x</sub> [74] em função da concentração relativa [N]/[C]. Os valores encontrados variam de acordo com o aumento da concentração de nitrogênio.

Em nosso estudo estávamos interessados em verificar a influência do meio polarizável no valor da energia de ionização de caroço do nitrogênio. Nesse estudo foram analisadas estruturas CN<sub>x</sub> que podem ser divididas em três grupos que correspondem aos três tipos de hibridização do carbono (sp, sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup>):(i) quatro espécies apresentam um nitrogênio sp<sup>3</sup> ligado a carbonos sp<sup>3</sup> (1-4); (ii) três moléculas aromáticas pequenas (5-7) com hibridizações sp<sup>2</sup> para os átomos de carbono e nitrogênio, sendo os átomos de nitrogênio encontrados dentro e fora dos anéis; (iii) 8 e 9 são as moléculas representantes da hibridização sp para carbono e nitrogênio (grupos nitrila); (iv) quatro moléculas aromáticas grandes (10-13). Em três dessas moléculas o átomo de nitrogênio se encontra num anel pentagonal (7, 12 e 13). A molécula 13 constitui-se de um pedaço de um C<sub>60</sub> e, diferentemente das outras moléculas modelo, não é planar. (vide Fig. 5.1)

A geometria de equilíbrio das moléculas foi calculada via Parametric Method 3 (PM3). A estrutura eletrônica foi obtida através de cálculos *ab initio* Hartree-Fock utilizando-se a base 6 - 31G\*. A energia de ionização do orbital **1s** do nitrogênio foi calculada através do método

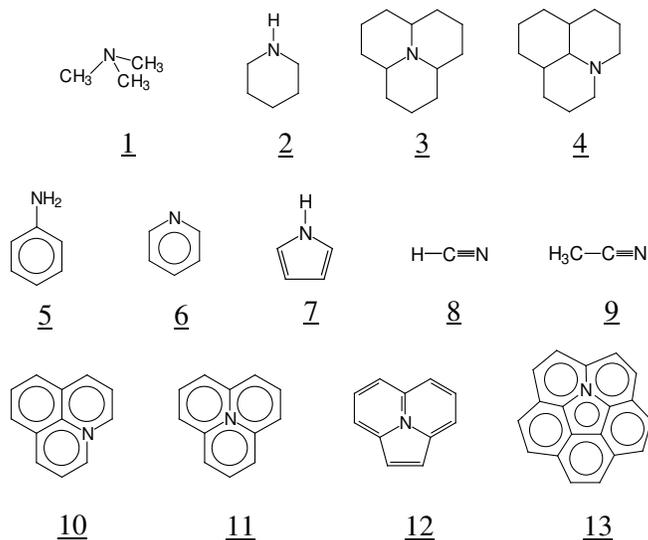


Figura 5.1: Moléculas modelo representando os três tipos de hibridização do carbono ( $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ ):(i) quatro espécies apresentam um nitrogênio  $sp^3$  ligado a carbonos  $sp^3$  (1-4); (ii) três moléculas aromáticas pequenas (5-7) com hibridizações  $sp^2$  para os átomos de carbono e nitrogênio, sendo os átomos de nitrogênio encontrados dentro e fora dos anéis; (iii) 8 e 9 são as moléculas representantes da hibridização  $sp$  para carbono e nitrogênio (grupos nitrila); (iv) quatro moléculas aromáticas grandes (10-13). Em três dessas moléculas o átomo de nitrogênio se encontra num anel pentagonal (7, 12 e 13). A molécula 13 constitui-se de um pedaço de um  $C_{60}$  e, diferentemente das outras moléculas modelo, não é planar.

*Delta-Self-Consistent-Field* ( $\Delta$ SCF) [75]. Neste método a energia de ionização é obtida como a diferença entre as energias do estado da molécula neutra e da molécula ionizada, obtidas através de cálculos em nível Hartree-Fock. Como a função de onda é calculada tanto para o estado neutro como para o estado ionizado, o método ( $\Delta$ SCF) leva em conta a relaxação eletrônica devido ao processo de ionização. Além disso, como a energia de ionização é calculada a partir de uma diferença entre energias, com esse método cancela-se o termo de correlação eletrônica que não é bem descrito pela teoria Hartree-Fock.

Para os cálculos dos efeitos do meio na ionização das moléculas modelo foi utilizado o método

*Self Consistent Reaction Field* (SCRf) [76]. Este é um modelo de Campo de Reação onde o solvente é descrito por um meio contínuo homogêneo caracterizado por sua constante dielétrica. A molécula (soluto) interage com o meio polarizável através de um campo de reação. O meio dielétrico (solvente) reage modificando a distribuição de carga da molécula e a função de onda eletrônica do soluto. A distribuição de carga eletrônica do soluto é representada em termos de uma expansão dipolar. A cavidade que envolve o solvente é considerada esférica e fora dela está o solvente. Esta aproximação nos permite usar esse método para simular as moléculas em um meio sólido, como o meio amorfo onde as mesmas são encontradas.

As energias de ionização de caroço do nitrogênio calculadas para as 13 moléculas modelo são mostradas na Figura 5.2 como função do parâmetro dielétrico do meio amorfo.

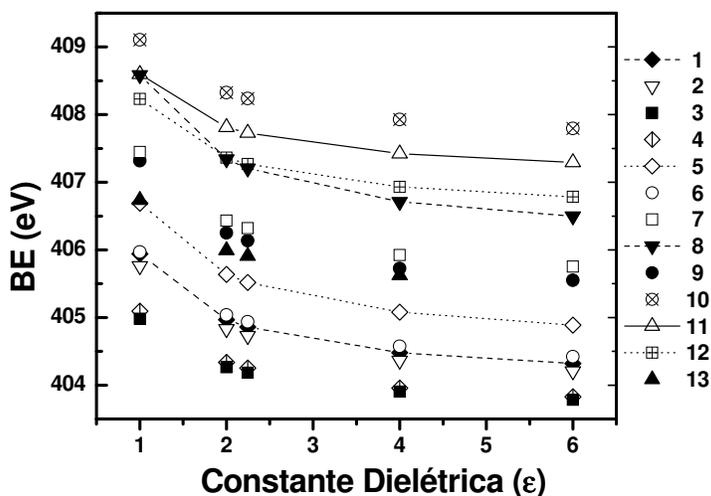


Figura 5.2: Valores calculados da energia de ligação N1s para as moléculas modelo da Fig. 5.1. A energia de ligação N1s diminui com o aumento da constante dielétrica ( $\epsilon$ ). As linhas conectando alguns pontos são apenas um guia.

Da mesma forma que outros resultados mostrados por outros autores [77, 73], nossas energias de ligação (**BE**) calculadas, no vácuo, apresentam valores entre 405 e 409 eV.

Em todos os casos os valores das BE's diminuíram quando as moléculas modelo se encontram num meio polarizável. As moléculas mais sensíveis ao meio externo são as que apresentam

estruturas do tipo nitrila - moléculas 8 e 9 (vide Fig. 5.1).

As moléculas aromáticas maiores (10-12) apresentam uma energia de ionização superior às moléculas aromáticas menores 5-7 como já havia sido observado em outros trabalhos [72, 77, 73]. A exceção a essa regra se mostra na estrutura 13. O valor calculado da energia de ionização **N1s** no vácuo apresenta um deslocamento para a região de menor energia de  $\sim 0,8$  eV da molécula 12 para a molécula 7. No caso da molécula 13 temos um deslocamento de 1,5 eV da molécula 12 para a 13. Isso demonstra que existe um efeito da curvatura não negligenciável na energia de ionização para sistemas insaturados.

Para as moléculas saturadas (como é o caso das moléculas 3 e 4) as energias **N1s** serão sempre menores que no caso de suas similares aromáticas.

Em todos os casos estudados, podemos explicar a diminuição na energia de ionização **N1s** como sendo um consequência da estabilização da energia de caroço devido à interação com as cargas de polarização se comparado ao estado neutro. No caso da diferença entre as moléculas saturadas e insaturadas, essa ocorre devido à existência do par isolado do nitrogênio, que resulta num aumento na repulsão eletrônica.

Comparando a diminuição das energias de ionização **N1s** para todas as moléculas e comparando com os dados do espectro **XPS** podemos reavalia-lo e interpretar a mudança na intensidade dos picos **398.2** e **400.5 eV** da seguinte maneira: o aumento da intensidade do pico de menor energia do espectro não necessariamente implicará num aumento do caráter sp<sup>3</sup> para o filme. Podemos ter além dessa característica, o surgimento de nitrogênios nas bordas do filme formando estruturas tipo piridina. Por outro lado, o pico mais intenso corresponderia ao nitrogênio em espécies tipo nitrila (com grupos terminais), ao nitrogênio em estruturas encurvadas (como a molécula 13) e ao nitrogênio substitucional em estruturas tipo grafite.

Sendo assim, filmes de nitreto de carbono contendo grandes concentrações de nitrogênio não necessariamente deverão formar estruturas tipo diamante. Acreditamos que o filme deve ser bastante fragmentado no qual encontraremos estruturas encurvadas com nitrogênio substitucional em anéis pentagonais, como pode ser encontrado nos hetero-fulerenos [56].



## CAPÍTULO 6

---

### Conclusões

---

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

Como primeiro resultado, apresentamos no Capítulo 3 um estudo detalhado da geometria de nanotubos de carbono. Cálculos teóricos foram realizados através de técnicas de química quântica semi-empíricas baseadas na Teoria Hartree-Fock. Após a análise conformacional de nanotubos de carbono, verificamos que esses sistemas unidimensionais diferem em sua geometria dependendo de sua quiralidade e diâmetro. Nanotubos *zig-zag* apresentam ligações uniformes ao longo de suas direções axial e circunferencial. Nanotubos *armchair* apresentam uma trimerização ao longo de seu eixo. Efeitos de curvatura, os quais poderiam resultar em variações nos comprimentos de ligação, mostraram-se irrelevantes para nanotubos com diâmetros superiores a 6 Å.

A simulação da estrutura de bandas dessas moléculas nos auxiliou na compreensão da origem dos *gaps* experimentalmente medidos tanto para nanotubos *armchair* quanto para nanotubos *zig-zag*. Como o *trans*-poliacetileno, *gaps* em os nanotubos *armchair* são resultantes dos efeitos da distorção de Peierls. No caso dos nanotubos *zig-zag*, encontramos *gaps* intrínsecos devido à

estrutura ao longo de seu eixo da mesma forma que para o *cis*-poliacetileno. Em ambos casos, a conectividade maior dos nanotubos, resulta em *gaps* menores que os observados em polímeros conjugados.

A característica aromática das ligações em nanotubos *zig-zag* torna esses nanotubos estruturalmente mais flexíveis. A inclusão de *caps* nessa categoria de nanotubos gera grandes mudanças em sua geometria. A estruturas dos nanotubos pode variar desde totalmente desordenadas até estruturas com um padrão de alternância muito próxima da trimerização encontrada no caso de nanotubos *armchair*. Energeticamente mais estáveis, as estruturas com maior grau de alternância para os tubos *zig-zag* apresentam o mesmo comportamento do ponto de vista eletrônico se comparados aos nanotubos *armchair*. Concluimos então que, da mesma forma que os polímeros conjugados, nanotubos de alta simetria são semicondutores independentemente de sua quiralidade.

Uma maneira natural de modificar esse comportamento semicondutor seria através da dopagem com espécies como o nitrogênio. No capítulo 4 realizamos um estudo onde avaliamos as modificações na geometria e propriedades eletrônicas quando átomos de nitrogênio eram introduzidos de maneira aleatória em nanotubos. A metodologia utilizada para esse estudo foi uma análise conformacional dos nanotubos por meio de técnicas semi-empíricas e uma análise da estrutura eletrônica através de técnicas *ab initio* baseadas na Teoria de Funcional de Densidade. Os resultados da entalpia de formação levaram-nos a concluir que a introdução do nitrogênio é energeticamente mais favorável no caso dos nanotubos *zig-zag*, principalmente para os de menor diâmetro. A característica aromática das ligações C-C em nanotubos *zig-zag* faz com que o custo energético seja menor do que no caso da incorporação do nitrogênio numa estrutura onde as ligações entre carbono são mais rígidas, como é o caso dos nanotubos *armchair*. A presença do nitrogênio resulta em distorções locais nas paredes do tubo, as quais tornam-se mais significativas à medida que mais hetero-átomos são incorporados. Os resultados de otimização da geometria dos nanotubos *zig-zag* também mostraram que o comprimento desses tubos diminui com a presença do nitrogênio substitucional. Apesar de todas essas mudanças estruturais, as simulações de geometria através de cálculos semi-empíricos não resultaram em regiões com curvaturas acentuadas no caso dos nanotubos de nitreto de carbono. Dobras e junções somente foram obtidas através da introdução de anéis pentagonais, heptagonais ou octagonais na rede de hexágonos. Os cálculos de otimização de geometria mostraram um grande estresse estrutural nas regiões de defeito. Isso mostra que essas nanoestruturas não seriam quimicamente estáveis.

A introdução de átomos de nitrogênio na região de defeitos resultou numa estabilização estrutural. Os comprimentos de ligação, mais próximos de 1,43 Å, são resultantes do caráter iônico das ligações C-N, o que torna a região de defeito mais estável.

Os resultados dos cálculos DFT-BLYP mostram que o nitrogênio substitucional provoca mudanças significativas nas propriedades eletrônicas tanto em nanotubos *armchair* quanto em nanotubos *zig-zag*. A estrutura eletrônica dos nanotubos de alta simetria é modificada pela introdução de novos níveis de energia da região dos *gaps* independentemente da quiralidade e diâmetro dos nanotubos. Estados de ponta presentes em nanotubos *zig-zag* dão lugar a estados delocalizados para nanotubos de nitreto de carbono. No caso dos nanotubos *armchair*, os cálculos da estrutura eletrônica mostraram uma localização dos orbitais de fronteira após a introdução dos hetero-átomos. Resultados referentes à estrutura eletrônica não demonstraram nenhuma tendência à localização dos orbitais moleculares devido à inclusão de *caps* nos nanotubos.

No Capítulo 5 descrevemos os cálculos da energia de ionização do orbital 1s do nitrogênio. Os resultados desse estudo ajudaram-nos a compreender como o nitrogênio se liga em compostos de nitreto de carbono. Simulações de espécies químicas em meio amorfo levaram-nos a concluir que o aumento da hibridização  $sp^3$  entre os orbitais dos átomos de carbono e nitrogênio não seria o principal efeito causado pela incorporação do nitrogênio. As principais contribuições para o pico de energia mais intenso, medido através da espectroscopia XPS, são resultantes de dois efeitos: (i) o aparecimento de grupos tipo piridina e nitrila que se formariam nas bordas do filme (ii) estruturas encurvadas com nitrogênio, formadas pela inclusão de anéis pentagonais.

Após esse estudo, verificamos que os nanotubos de carbono são sistemas unidimensionais sujeitas a fenômenos físicos similares aos existentes em polímeros conjugados. Essa conclusão só foi possível devido à utilização de técnicas de química quântica mais sofisticadas que evidenciaram propriedades que não podem ser verificadas com a utilização do modelo *zone-folding*.

Os resultados das simulações referentes aos nanotubos de nitreto de carbono levam-nos a concluir sua geometria e estrutura eletrônica são modificadas, pois temos uma alteração no ambiente químico dessas moléculas devido à presença do nitrogênio. Do ponto de vista estrutural, esses materiais devem ser mais duros. A dopagem com nitrogênio deve induzir a formação de defeitos topológicos o que pode ser uma explicação para a origem de estruturas tipo "bambu" no caso de nanotubos de nitreto de carbono. A simulação de nanojunções onde átomos de nitrogênio foram substituídos na região de defeitos mostrou que esses átomos estabilizam

---

quimicamente as regiões de defeitos.

Como perspectivas para trabalhos futuros podemos citar o estudo da inclusão de outros hétero-átomos, como o boro, em nanoestruturas formadas a partir de nanotubos. No decorrer desta tese foram citados trabalhos referentes a nanojunções formadas pela combinação dos elementos boro, carbono e nitrogênio. As diferentes proporções de cada elemento nessas nanoestruturas geram morfologias bastante diferenciadas. Entretanto, não está bem compreendido qual o papel de cada um desses elementos na formação das nanojunções. A modulação da estrutura eletrônica e a possibilidade de criação de nanodispositivos a partir de hetero-nanotubos constitui ainda uma questão em aberto.

---

## Bibliografia

---

- [1] S. Iijima *Nature* **318**, 56 (1991).
- [2] G.E. Gadd, *et al*, *Science* **277**, 933 (1997).
- [3] C. Liu, *et al*, *Science* **286**, 1127 (1999).
- [4] J.Kong, *et al*, *Science* **287**, 622 (2000).
- [5] P. Kim, C. M. Lieber, *Science* **286**, 2148 (1999).
- [6] J. H. Hafner, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *Nature* **398**, 761 (1999).
- [7] A. Javey, *et al*, *Nanoletters* **2**, 929 (2002).
- [8] P.L. McEuen, *Nature* **393**, 15 (1998).
- [9] S.J. Tans, *et al*, *Nature* **393**, 49 (1998).
- [10] J. Lefebvre, *et al*, *Carbon* **38**, 1745 (2000).
- [11] W.B. Choi, *et al*, *Applied Physics Letters* **75**, 3129 (1999).
- [12] R. Tenne, *et al*, *Nature (London)* **360** 444 (1992).

- 
- [13] L. Margulis, *et al*, *Nature (London)* **365** 113 (1993).
- [14] R. Tenne, *et al*, *Chem. Mat.* **10** 3225 (1998).
- [15] G. L. Frey, *et al*, *J. Mat. Res.* **13**, 2412 (1998).
- [16] A. Rothschild, *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 4025 (1999).
- [17] G. Seifert, *et al*, *Phys. Rev. B* **85**, 146 (2000).
- [18] A. Rothschild, *et al*, *J. Phys. Chem. B* **104**, 8976 (2000).
- [19] I. Kaplan-Ashiri, *et al*, *J. Mat. Res.* **19**, 454 (2004).
- [20] T. Kasuga, *et al*, *Langmuir* **14**, 3160 (1998).
- [21] G. H. Du, *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3702 (2001).
- [22] W. Wang, *et al*, *J. Mat. Res.* **19**, 417 (2004).
- [23] J. E. Lowter, *Phys. Rev. B* **57**, 5724 (1998)
- [24] N. Helgren, *et al*, *Phys Rev. B* **59**, 5162 (1999).
- [25] D. Golberg, *et al*, *Chem. Phys. Lett* **308**, 337 (1999).
- [26] B. C. Satishkumar, *et al*, *Chem. Phys. Lett.* **300**, 473 (1999).
- [27] D. Golberg, *et al*, *Sol. Stat. Comm.* **116**, 1 (2000).
- [28] R. Ma, *et al*, *Chem. Mater.* **13**, 2965 (2001).
- [29] P. Dorozhkin, *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1083 (2002).
- [30] D. Golberg, *et al*, *Appl. Phys. A* **76**, 499 (2003).
- [31] J-M Bonard, *et al*, *Chem. Phys. Lett.* **343**, 21 (2001).
- [32] W.T. Zheng, *et al*, *J. Appl. Phys.* **94**, 2741 (2003).
- [33] J. Han, *et al*, *Phys. Rev B* **57**, 14983 (1998).

- 
- [34] M. Menon, D. Shivastava, *J. Mat. Res.* **13**, 2357 (1998).
- [35] A. N. Andriotes, *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 266 (2001).
- [36] D. Grimm, *et al*, *Phys. Rev. B* **68** 193407 (2003).
- [37] J-C Charlier, *et al*, *Phys. Rev. B* **53** 11108 (1996).
- [38] O.T. Heyninga, *et al*, Synthesis of highly branched nanotubes (não publicado).
- [39] L. P. Biró, *et al*, *Diam. Rel. Mat.* **13**, 241 (2004).
- [40] J. Cioslowski, *et al*, *Journal of American Chemical Society* **124**, 8485 (2002).
- [41] M. Ouyang, *et al*, *Science* **292**, 702 (2001).
- [42] H. Ishii, *et al*, *Nature* **426**, 540 (2003).
- [43] Saito, S., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: ICP, 1999.
- [44] J.M. Mintmire, *et al*, *Phys. Rev. B* **68**, 631 (1992).
- [45] T. Yumura, *et al*, *Chemical Physics Letters* **386**, 38 (2004).
- [46] Y. Kasahara, *et al*, *Phys. Rev. B* **67**, 115419 (2003).
- [47] Y-H Kim, *et al*, *Phys. Rev. B* **63**, 205408 (2001).
- [48] A. Rubio, *et al*, *Phys. Rev. B* **49**, 5081 (1994).
- [49] X. Blase, *et al*, *Phys. Rev. B* **51**, 6868 (1995).
- [50] Y. Miyamoto, *et al*, *Phys. Rev. B* **50**, 18360 (1994).
- [51] B. Wei, *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3149 (1999).
- [52] D.L.Carroll, *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **81** 2332 (1998).
- [53] M. Terrones, *et al*, *Appl. Phys. A* **74** 355 (2002).
- [54] M. Terrones, H. Terrones, *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3932 (1999).

- 
- [55] M.C. dos Santos & F. Alvarez, *Phys. Rev. B* **58**, 13918 (1998).
- [56] D. Schultz, *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 015501 (2003).
- [57] B. I. Dunlap *Phys. Rev. B* **49**, 5643 (1994).
- [58] Z. Yao, *et al*, *Nature* **402**, 273 (1999).
- [59] A. N. Andriotes, *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 066802-1 (2001).
- [60] B.C. Satishkumar, *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2530 (2000).
- [61] J. Banhart, *Nanoletters* **1**, 329 (2001).
- [62] R. Droppa, *et al*, *Phys. Rev. B* **69**, 045405 (2004).
- [63] R. Droppa, *et al*, *J. of Non-Cryst. Sol.* **299**, 874 (2002).
- [64] G. Y. Zhang, *et al*, *J. Appl. Phys* **91**, 9324 (2002).
- [65] H. Sjostrom, *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1336 (1989).
- [66] J. D. Guo, *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 124 (2002).
- [67] M. P. Johansson, *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 825 (2000).
- [68] D. Zhong, *et al*, *J. Appl. Phys.* **89**, 5939 (2001).
- [69] M. Glerup, *et al*, *Chem. Commun* **20**, 2542 (2003).
- [70] D. Moses, *et al*, *Phys. Rev. B* **26**, 3361 (1982).
- [71] A.Y. Liu, M.L. Cohen, *Science* **245**, 841 (1989).
- [72] S. Souto *et al*, *Phys. Rev. B* **57**, 2536 (1998).
- [73] A. Snis, *et al*, *J. Chem. Phys.* **111**, 9678 (1999).
- [74] F. Barreca *et al*, *Phys. Rev. B* **62**, 16893 (2000).
- [75] Bagus, *Phys. Rev. B* **139**, A619 (1965).

- [76] J.G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **2**, 351 (1934).
- [77] A. Johansson and S. Stafström, *J. Chem. Phys.* **111**, 3203 (1999).
- [78] A. Szabo e N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*. New York: Dover Publications, Inc., 1961.
- [79] I.N. Levine, *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, 1991.
- [80] J.A. Pople, *Approximate Molecular Orbital Theory*. New York: McGraw-Hill, 1970.
- [81] W.J. Hehre, L. Radom, P.R. Scheleyer, J.A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, New York: John Wiley & Sons, 1986.
- [82] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [83] T. Koopmans, *Physica 1*, 104 (1933).
- [84] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [85] R.S. Mulliken, *J. Chim. Phys.* **46**, 675 (1949).
- [86] M. Wolfsberg e L. Helmholz, *J. Chem. Phys.* **20**, 837 (1952).
- [87] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963).
- [88] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **40**, 2474,2480,2745 (1964).
- [89] M.J.S. Dewar, M.L. MaKee, *J.Am.Chem.Soc.*, **99** (1977) 5231.
- [90] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebish, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).
- [91] J.J.P. Stewart, *J.Comp.Chem.*, **10** (1991) 221.



## APÊNDICE A

---

### Artigo 1

---

# Incorporation of Nitrogen in Carbon Nanotubes

R. Droppa Jr.  
P. Hammer  
A.C.M. Carvalho  
M.C. dos Santos  
F. Alvarez

Journal of Non-Crystalline Solids **299**, 874-879 (2002)





ELSEVIER

Journal of Non-Crystalline Solids 299–302 (2002) 874–879

JOURNAL OF  
NON-CRYSTALLINE SOLIDS

www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

## Incorporation of nitrogen in carbon nanotubes

R. Droppa Jr., P. Hammer, A.C.M. Carvalho, M.C. dos Santos, F. Alvarez \*

*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil*

### Abstract

Nitrogen-doped carbon nanotubes were obtained by the arc-discharge technique in a helium–nitrogen atmosphere and using iron–nickel–cobalt catalysts. The samples were analyzed using spectroscopic techniques (Raman, FEIS, X-ray photoelectron spectroscopy) and transmission electron microscopy (TEM). Pure helium atmosphere conditions led to bundles of single-wall nanotubes with diameters of  $\sim 1.5$  nm. The presence of nitrogen during tube formation produced irregular and thickly textured tubes. TEM micrographs showed that N suppresses the formation of bundles of single-wall nanotubes, giving rise to nested nanofibers. Quantum-chemical calculations were carried out to study the influence of substitutional N on the tube conformation. The calculations show that the combination of hexagons and pentagons at low N concentration produces kinks that account for the irregular shaped nanotubes. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 61.46.tw; 61.72.Ww; 81.07.De

### 1. Introduction

The very interesting electronic and mechanical properties of the carbon nitride films as well as those of the carbon nanotubes led researchers to investigate ways of producing carbon nitride nanotubes. Motivated by the possibility of controlling the electronic structure of carbon nanotubes, several methods have been applied in an attempt to dope the material [1–4]. The arc-discharge method [5], traditionally used to generate fullerenes and nanotubes [6], constitutes an easy way of conducting doping studies. In addition, the existence of closed nanostructures such as balls (like

fullerenes) and tubes in stoichiometric proportions was predicted [7], and could be generated by such method.

This paper focuses on the study of the material generated by arc discharge in an  $N_2/He$  gaseous atmosphere. The structural properties of the material were studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman, electron energy-loss spectroscopy (EELS) and transmission electron microscopy (TEM). The analysis shows that the material is composed basically of irregular nanotubes containing nitrogen.

### 2. Experiment

Nitrogenated carbon nanotubes were deposited in an arc-discharge chamber [5]. The consuming graphite electrodes of 6 mm diameter were drilled

\* Corresponding author. Tel.: +55-19 3788 5372; fax: +55-19 3788 5376.

E-mail address: alvarez@ifi.unicamp.br (F. Alvarez).

2/3 of their length with a 2.5 mm hole, and filled with a mixture of graphite, iron, cobalt and nickel (with the metals in proportion of 1:1:1) that acts as catalyst. The discharges were performed in nitrogen–helium mixtures with 0%, 20% and 50% of nitrogen partial pressure, and 300 Torr the total pressure. The soot deposited on the chamber walls was collected and analyzed by XPS, Raman spectroscopy and EELS. The morphology of the nanotubes was studied by (HR)TEM. The XPS spectra were obtained ex situ using a VG Microtech X-ray source XR3E2, 300 W Dual Anode, using the  $AlK\alpha$  line, and a VG Microtech CLAM two electron energy analyzer, both in a high vacuum system. The total apparatus resolution is 0.85 eV ( $AlK\alpha$  line width and electron analyzer). The micro-Raman measurements were carried out using an Ar ion laser (514.5 nm) at a power density of 2 mW/cm<sup>2</sup> in a backscattering configuration. Some of the collected soot was sonicated in ethanol (analytical grade) and a holey carbon grid of 300 mesh received a little part of the resulting suspension for TEM observations. For this purpose, a Zeiss CEM 902 electron microscope operating at maximum of 80 kV was used. HRTEM was carried out in a JEOL JEM 3010 electron microscope that operates at 300 kV. Parallel electron energy-loss spectroscopy (PEELS) was performed utilizing the same Zeiss electron microscope fitted with a Castaing–Henry–Ottensmeyer electron monochromator filter energy. Semi-empirical quantum-chemical calculations (PM3) are presented [8]. These were carried out within the GAMESS package [9]. As is well known, PM3 is a semi-empirical method derived from the Hartree–Fock theory, which has been very successful in predicting molecular conformations of organic molecules. It represents a good compromise between accuracy and computational time for large systems, as in the present case.

### 3. Results

#### 3.1. XPS

XPS data give information about the chemical structure of the nanotube samples. The similarity

of the N1s core level spectra for both samples produced in atmosphere of 20% and 50% in a nitrogen atmosphere suggests quite similar structures (Fig. 1(b)). So, we shall concentrate the analysis on the sample containing more nitrogen. The shape of the N1s peak shows that it is composed of at least two main components, which are related to the chemical environment of the nitrogen atoms in the sample. The spectra were normalized, their background subtracted by Shirley's method [10] and their deconvolution done with Gaussian

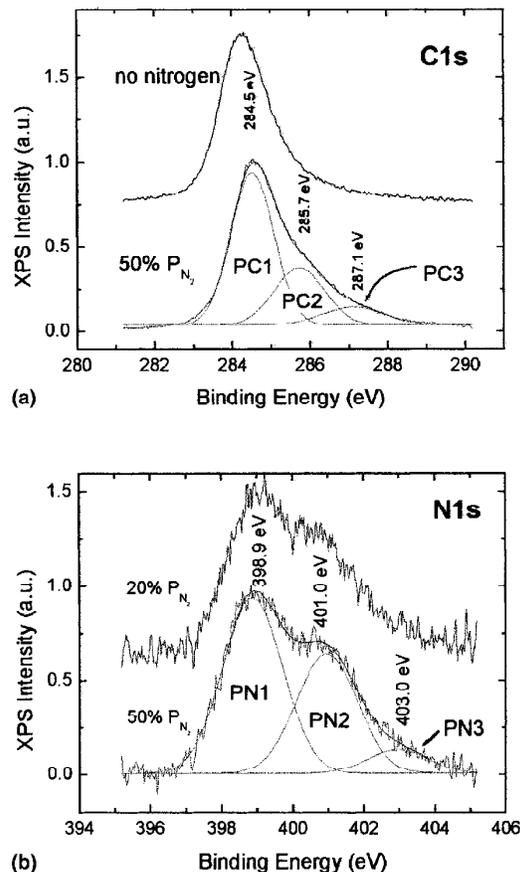


Fig. 1. (a) C1s core level electron photoemission spectra for the carbon nanotube samples produced in He (no nitrogen) and in N<sub>2</sub>/He gaseous mixture at 50% of P<sub>N<sub>2</sub></sub>. (b) N1s core level photoemission spectra of the carbon nanotube samples generated in the N<sub>2</sub>/He gaseous mixture at 20% and 50% of P<sub>N<sub>2</sub></sub>.

curves. The components of the N1s core level spectrum are indicated in the figure by the curves centered, at 398.9 eV(PN1), 401.0 eV(PN2) and 403.0 eV(PN3).

Fig. 1(a) shows the C1s peaks of both the nitrogenated and the non-nitrogenated samples, which are used here for comparison. The main features of these peaks are the shift of the C1s peak of the nitrogenated sample to higher binding energies relatively to that of the nitrogen-free sample and its asymmetric broadening in the same direction. An evidence of the incorporation of nitrogen into the graphitic structures, both nanotubes and graphitic clusters, is the tip-shift of the C1s peak, a consequence of the polar character of the carbon–nitrogen bond [11]. Being a featureless band, the deconvolution of the C1s peak is not a straightforward task as in the N1s core level. The nitrogen concentration is obtained considering the ratio area of the N1s and C1s bands corrected by their respective cross-sections. The ratios N/C obtained with this procedure are 4.6% and 13.7% for the samples obtained in the 20% and 50% N/He discharge atmosphere, respectively.

### 3.2. Raman spectroscopy

Fig. 2 shows the deconvolutions of the normalized Raman G ('graphite') [12] peaks of pure (b) and nitrogenated (a) samples. The spectrum of the non-nitrogenated sample was deconvoluted with four Lorentzian components positioned at 1519, 1556, 1582 and 1595  $\text{cm}^{-1}$ . In the spectrum of the nitrogenated soot, the line centered at 1556  $\text{cm}^{-1}$  up-shifts 4  $\text{cm}^{-1}$  and becomes wider. Also, the 1595  $\text{cm}^{-1}$  component is up-shifted  $\sim 12 \text{ cm}^{-1}$  with a slight line width decreasing. The strongest component remains at 1582  $\text{cm}^{-1}$  suffering a small widening.

Fig. 2 (inset) shows the shift of the D 'disorder' [12] band from 1333 to 1347  $\text{cm}^{-1}$ . Also, there is a substantial increase of the  $I_D/I_G$  ratio when nitrogen is incorporated. This suggests an increasing amount of graphite nanoparticles and/or disorder in the carbon structures due to nitrogen incorporation [13].

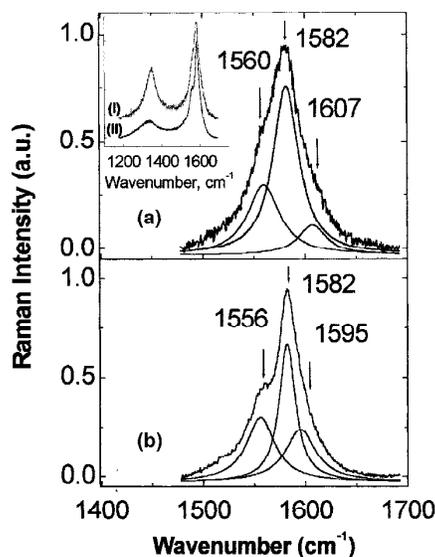


Fig. 2. Raman spectrum G peaks for the carbon nanotube samples produced in (a) N<sub>2</sub>/He gaseous mixture at 50% of  $P_{N_2}$ ; (b) He atmosphere. Inset: (I) expanded spectrum of (a); (II) expanded spectrum of (b).

### 3.3. EELS

The electron energy-loss spectra of carbon and nitrogen K absorption edges of the nitrogenated nanotube sample were obtained (not shown). The main features of these spectra are the prominent peak with a rounded shape at higher energies in the carbon K shell spectrum and a shoulder at 395 eV in the spectrum of nitrogen K shell. These spectra give information about the way these atoms are bonded in the tubular structure [14].

### 3.4. TEM

The formation of pure carbon single-wall nanotubes (SWNT) is nicely confirmed by TEM. Fig. 3 (top) shows bundles of SWNT recovered by a thick layer of carbonaceous material. The unitary tubes forming the bundles have a diameter of  $\sim 1.5 \text{ nm}$ . On the other hand the TEM pictures of the nitrogenated samples show larger tubes with  $\sim 20 \text{ nm}$  diameter also coated with a thick layer of amorphous carbon. These thicker tubes are isolated and do not form bundles, having a cavity

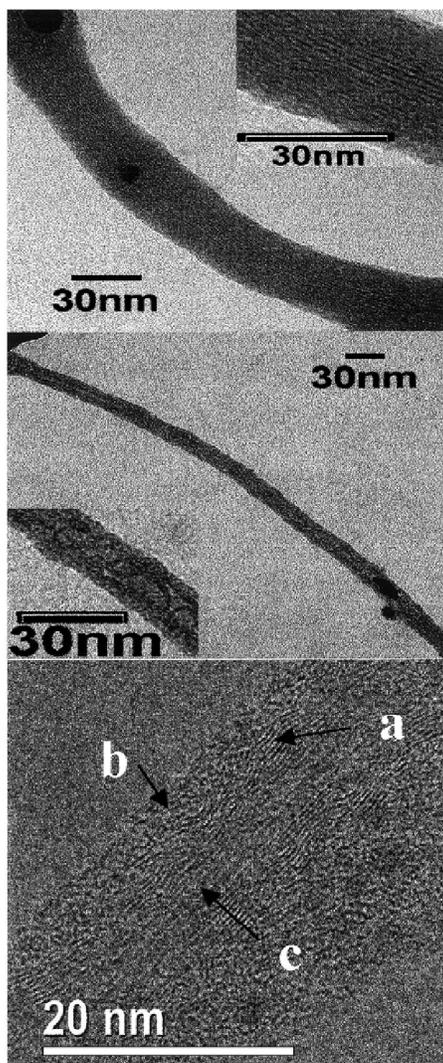


Fig. 3. TEM micrographs of the sample produced in He atmosphere, showing a bundle of SWNT (top), and of the sample produced in the  $N_2/He$  gaseous mixture at 50% of  $P_{N_2}$  (middle). Insets: details of bundle (top) and of the cocoon structure of the nitrogenated nanotube (middle). At the bottom, the HRTEM micrograph shows the irregular graphitic structure of the nitrogenated nanotube (arrow 'a'), its amorphous carbon coating (arrow 'b') and its central cavity (arrow 'c').

along the main axis (Fig. 3 middle). Also, as it is noticeable in Fig. 3 (middle), some tubes have 'cocoon' structures.

Finally, Fig. 3 (bottom) shows a blow-up detail of a nitrogenated nanotube obtained by HRTEM. This picture shows the graphitic structure of the nanotube walls and the graphitic plane distortion introduced by nitrogen (indicated by arrow (a)). Also, one notes that the fiber is externally coated by a thick layer of amorphous carbon (b) and that along the axis there is a well-defined region corresponding to the nanotube cavity (c).

### 3.5. Theory

The effect of nitrogen on the structure of the carbon nanotubes was numerically simulated. Theoretical calculations show that curved nanotubes can be obtained by the incorporation of pentagons containing nitrogen. The model consists in a  $C_{36}$ -capped zigzag (6, 0) nanotube having 222 atoms, 22 of which are nitrogens. The starting structure was built with four N-containing pentagons arranged in the middle of the tube and the rest of nitrogen in substitutional sites. Afterwards, the geometry of this tube was fully optimized through a quantum chemical Parametric Method 3 calculation (PM3) [8]. The result shows that the nanotube is not twisted by substitutional nitrogen, i.e., N in hexagonal rings does not alter the structure. Pentagons, on the other hand, induce strong bending of the nanotube.

Our results are consistent with nitrogen inducing pentagonal defects in the carbon nitride material.

## 4. Discussion

Previous works show that the main structure in the XPS spectrum represented by PN1 (398.9 eV) could be associated in part with aromatic  $NC_2$  and mainly to non-aromatic  $NC_2$  and  $NC_3$  contributions [15]. The proximity of the binding energy of these structures as well as the limited resolution of the electron spectrometer makes these components hard to distinguish (FWHM  $\sim 1.7$  eV). On the other hand, the main components associated with PN2 (401.0 eV) are  $NC_3$  aromatic structures (substitutional nitrogen in graphite). Finally, the

smallest component at 403.0 eV could be assigned to molecular nitrogen [16].

The energy-loss spectrum of the carbon K shell shows a prominent peak that corresponds to  $\pi^*$  anti-bonding states, a fingerprint of the  $sp^2$  hybridized carbon atoms [14]. This feature constitutes an evidence of the nanotubes' graphitic structure. Furthermore, the rounded shape of this spectrum at higher energies, where the  $\sigma^*$  state is located, is known to be due to the presence of N atoms in the structure [17]. Also, the nitrogen K edge energy-loss structure near 395 eV shows the presence of N  $\pi^*$  bonds in the nitrogenated samples. This is in agreement with results of Davis et al. [18] showing that substitutional N atoms in a graphite network give a nitrogen K edge energy-loss structure very similar to that observed on  $sp^2$  bonded C atoms.

Raman data can help to understand the structural evolution of the material on nitrogen incorporation. The main component of the spectrum ( $\sim 1582\text{ cm}^{-1}$ ) is experimentally known to be related to graphite (Fig. 2) [19]. Although wider, a similar component appears in the spectrum of the nitrogenated nanotubes. This suggests that graphite clusters also have incorporated nitrogen inducing structural disorder. The two components at lower frequencies ( $< 1580\text{ cm}^{-1}$ ) are attributed to nanotubes. They are located near the predicted Raman-active frequency mode of an armchair (n, n) SWNT [20,21]. The remaining component at  $1595\text{ cm}^{-1}$  could be ascribed either to higher fullerenes or to SWNTs [22,20]. The widening and shifting of the peaks are probably due to incorporation of nitrogen by the nanotubes. Indeed, the TEM pictures and the numerical calculations show that nitrogen induces disorder in the nanotubes. Moreover, since the N–C bond is stronger than that of the C–C bond, a Raman shift to higher energy values is expected. Also, the network terminating character of nitrogen causes defective tubes, contributing to increase the ratio between the D (disorder) and G (graphite) peak intensities ( $I_D/I_G$ ) [23]. Finally, the intensity of the D peak can be related also to the size of the nanoparticles, being stronger as the particles are smaller [19]. Indeed, TEM data show much more fibrous structures in the nitrogenated than the nitrogen-free samples.

## 5. Conclusions

Nitrogen-doped nanotubes were produced by the arc-discharge method, in an atmosphere of  $N_2$  and He. XPS, Raman spectroscopy, EELS and (HR)TEM were used to study the effect of N on the nanotube structure. The spectroscopies' results show that N is incorporated in the nanotubes. TEM analysis shows that N suppresses the formation of bundles of single-wall nanotubes. The fibrous generated tubes are formed by more disordered graphitic structures. Finally, theoretical calculation suggests that the presence of nitrogen in pentagonal defects induces the bending and distortion of the tubes. On the other hand, nitrogen in substitutional sites does not produce major distortion of the nanotubes.

## Acknowledgements

The authors are indebted to F. Ikawa and M. Brasil for their help with the Raman measurements. To the LME (Lab. de Microscopia Eletrônica) of the I.N.I.S (Lab. Nacional de Luz Síncrotron) for the HRTEM measurements, to C. Luengo, J.G. Huber, and J.V. Romero for helping with the arc-discharge system, and to the Lab. de Físico-química of the Instituto de Química of UNICAMP as well as to C.A.P. Leite for the TEM measurements. This work was partially supported by FAPESP and CNPq. F.A., R.D.Jr. and M.C.d.S. are CNPq fellows.

## References

- [1] O. Stephan et al., *Science* 266 (1994) 1683.
- [2] M. Yudasaka, R. Kikuchi, Y. Ohki, S. Yoshimura, *Carbon* 35 (1997) 195.
- [3] M. Terrones et al., *Chem. Phys. Lett.* 285 (1998) 299.
- [4] R. Sen, B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, K.R. Harikumar, G. Raina, J.-P. Zhang, A.K. Cheetham, C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* 287 (1998) 671.
- [5] T. Belz et al., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 101 (1997) 712.
- [6] S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56.
- [7] M.C. dos Santos, F. Alvarez, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 13918.
- [8] J.J.P. Stewart, *J. Comp. Chem.* 10 (1989) 209.
- [9] M.W. Schmidt et al., *J. Comp. Chem.* 14 (1993) 1347.
- [10] D.A. Shirley, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 4709.

- [11] P. Hammer, N.M. Victoria, F. Alvarez, *J. Vac. Sci. Technol. A* 18 (2000) 2277.
- [12] J. Robertson, *Prog. Solid State Chem.* 21 (1991) 199.
- [13] A.V. Bazhenov et al., *JETP (Zh. Eksp. Teor. Fiz.)* 86 (1998) 1030.
- [14] R.F. Egerton, *Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Plenum, New York, 1989.
- [15] P. Hammer, R.G. Lacerda, G.M.S. Valente, R. Droppa Jr., M.C. dos Santos, F. Alvarez, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 7852.
- [16] S. Souto, M. Pickholz, M.C. dos Santos, F. Alvarez, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 2536.
- [17] K. Suenaga et al., *Chem. Phys. Lett.* 300 (1999) 695.
- [18] C.A. Davis, D.R. McKenzie, Y. Yin, E. Kravtchinskaja, G.A.J. Amaratunga, V.S. Veerasamy, *Philos. Mag. B* 69 (1994) 1133.
- [19] W.S. Bacsa, W.A. de Heer, D. Ugarte, A. Châtelain, *Chem. Phys. Lett.* 211 (1993) 346.
- [20] A.M. Rao et al., *Science* 275 (1997) 187.
- [21] M.S. Dresselhaus, P.C. Eklund, *Adv. Phys.* 49 (2000) 705.
- [22] R. Selvan, R. Unnikrishnan, S. Ganapathy, T. Pradeep, *Chem. Phys. Lett.* 316 (2000) 205.
- [23] W.S. Bacsa, D. Ugarte, A. Châtelain, W.A. de Heer, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 15473.

## APÊNDICE B

---

### Artigo 2

---

# Polarization effects in the calculation of N1s binding energies of carbon-nitrogen molecules

A.C.M. Carvalho

M.C. dos Santos

Journal of Non-Crystalline Solids **338**, 254-257 (2004).



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Journal of Non-Crystalline Solids 338–340 (2004) 254–257

JOURNAL OF  
NON-CRYSTALLINE SOLIDS[www.elsevier.com/locate/jnoncrsol](http://www.elsevier.com/locate/jnoncrsol)

## Polarization effects in the calculation of N1s binding energies of carbon–nitrogen molecules

A.C.M. Carvalho \*, M.C. dos Santos

*Instituto de Física 'Gleb Wataghin', Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, CP 6165, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil*

Available online 9 April 2004

### Abstract

Core ionization N1s energies have been calculated for model molecules containing nitrogen atoms binding to  $sp^3$ ,  $sp^2$ , and  $sp$  carbon atoms. These systems are representative of the chemical bonds in carbon nitride materials. The embedding of the molecules in a polarizable medium was considered. The polarization effects were accounted for by means of the self-consistent reaction field method. The dielectric constant of the surrounding medium was taken from experimental data for  $CN_x$  samples as a function of nitrogen concentration. Binding energies were obtained from delta self-consistent field calculations that explicitly consider electronic relaxation. Results are consistent with larger molecules being less affected by the polarization effects than smaller species. The interpretation of the measured N1s binding energy features of carbon nitride alloys has been reviewed.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 31.15.Ar; 31.15.Ct; 33.15.Ry; 33.60.Fy

### 1. Introduction

Since the proposal by Liu and Cohen [1] on the existence of a metastable super-hard solid of composition  $C_3N_4$ , many efforts were undertaken to synthesize this material. Several methods, including plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) [2], rf and dc magnetron sputtering [3,4], ion beam deposition [5], pulsed laser deposition [6], among others, have been used in an attempt to prepare  $C_3N_4$  solid. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Electron-energy-loss spectroscopy (EELS), Raman spectroscopy, and other diagnostic techniques have shown different nitrogen concentrations in  $CN_x$  films, which depend upon the deposition techniques adopted. They also revealed the complexity of the bonding states characterization of  $CN_x$  films. There is a consensus that  $CN_x$  solids consist of a mixture of C–N bonds involving  $sp$ ,  $sp^2$  and  $sp^3$  hybridizations. However, the nature of the chemical bond in  $CN_x$  materials is still a controversial issue.

XPS spectroscopy has been used to identify the chemical composition and the bonding structure of the samples. Several XPS studies on  $CN_x$  materials reported a broad structure at the N1s binding energy with two major peaks at 398.1–398.5 and 400.3–401 eV [4,7–10]. A number of theoretical studies have been carried out to help in the interpretation of these peaks [8,11,12]. Calculations of the N1s binding energies are consistent with the lower energy peak coming from threefold coordinated N bonded to fourfold coordinated  $sp^3$  C, and the higher energy peak associated to  $sp^2$  N in graphite-like structures [8]. The intensity of these peaks depend upon N concentration, with a raise of the lower energy peak as the nitrogen content increases. An interpretation based upon the peak assignments is that the  $CN_x$  material becomes more diamond-like at high nitrogen concentration. Some deposition techniques [8] have produced carbon nitride films with high nitrogen content. Infrared absorption spectra of these films show the growth of the typical nitrile stretching vibration for N concentrations above ~25 at.% [13], suggesting the formation of a more fragmented material in which nitrile groups act as terminators.

In this paper we present results from ab initio electronic structure calculations of carbon–nitrogen mole-

\* Corresponding author. Fax: +55-19 3289 3137.

E-mail address: [ana@ifc.unicamp.br](mailto:ana@ifc.unicamp.br) (A.C.M. Carvalho).

ules. The systems chosen for this study are small molecules that are representative of the chemical bond between carbon and nitrogen. The aim is to investigate the influence of the surrounding medium on the N1s binding energies. Carbon nitride films are largely graphitic and polarizable. The core ionization process is likely to induce polarization of the medium, which in turn affects the core binding energy. In the following section we describe the model systems and the calculations. Section 3 contains the results and discussion. Conclusions are summarized in Section 4.

## 2. Methodology

The studied carbon nitride molecules are depicted in Fig. 1. They are grouped according to the type of C–N bond: (i) four species have  $sp^3$  N bonding to  $sp^3$  C (**1–4**); (ii) three small aromatic molecules (**5–7**) with all- $sp^2$  C and N, and N inside and outside the ring; (iii) **8** and **9** contain a nitrile group ( $sp$  hybridization of C and N); (iv) four larger aromatic molecules (**10–13**). In three of these molecules the N atom is in a pentagon (**7**, **12** and **3**). Molecule **13** is a fragment of  $C_{60}$  and, differently from the other aromatic species, it is not planar.

Molecular conformations have been fully optimized within the Parametric Model 3 (PM3) [14] semiempirical technique. The electronic structures of neutral and core ionized molecules were calculated through the ab initio Hartree–Fock theory adopting the 6-31G\* (d functions on heavy atoms) basis set.

The calculation of the core ionization energies has been carried out using the delta self-consistent field method ( $\Delta$ SCF) [15]. It consists in computing the dif-

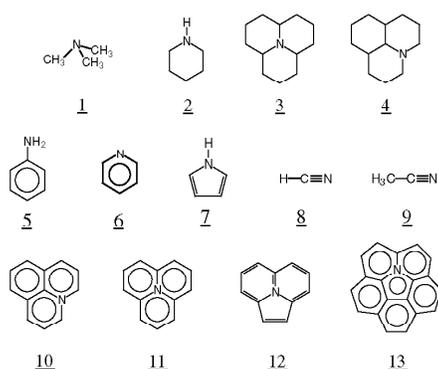


Fig. 1. Molecular structures presenting different types of carbon–nitrogen binding: (i) **1–4** have  $sp^3$  N bonded to  $sp^3$  C; (ii) **5–7** are small aromatic molecules with all- $sp^2$  C and N, and N inside and outside the ring; (iii) **8** and **9** contain a nitrile group ( $sp$  hybridization of C and N); (iv) **10–13** are large aromatic, all- $sp^2$  molecules. Molecule **13** is a fragment of  $C_{60}$  and, differently from the other aromatic species, it is not planar.

ference between total energies of the neutral ground state and the ionic core hole state. The main advantages of the  $\Delta$ SCF method are the relaxation of the final state electronic wave function and the cancellation of electronic correlation [11].

Polarization effects are accounted for by means of self-consistent reaction field method (SCRf) [16]. SCRf is a continuum reaction field model originally developed to investigate solvent effects. The solvent is described by a homogeneous medium characterized by its dielectric constant. The solute molecule is inside a spherical cavity and interacts with the dielectric medium outside the cavity through a reaction field produced by the polarization charges. Both the polarization charges and the solute wavefunction are obtained self-consistently. This approximation allows us to use SCRf in the simulation of molecules embedded in an amorphous solid medium. Calculations were performed using GAMESS [17] and Gaussain98 [18] packages. The dielectric constant representing the  $CN_x$  films was allowed to vary in the range from 2 to 6 [10].

## 3. Results and discussion

The calculated N1s binding energies (BE) of all 13 model molecules are shown in Fig. 2 as a function of the dielectric constant of the amorphous medium. It is usual to shift the calculated BEs to compare theoretical results with experimental data [8,12], due to the intrinsic difference between the theoretical and experimental reference energy. We did not use such a shift and the results shown in Fig. 2 are as calculated. Similarly to the results reported by other authors [11,12], our calculated binding energies, in vacuum, are in the range from 405 to 409 eV.

In all cases the BE value decreases when the molecule is embedded into a polarizable medium. This is a consequence of the increased stabilization energy of the core hole state interacting with the polarization charges, compared to the neutral state. There are differences in

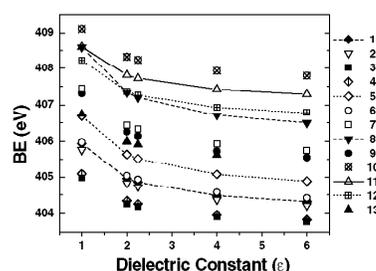


Fig. 2. N1s binding energy (BE) values calculated for the model molecules of Fig. 1. The N1s BE decreases with the increase of dielectric constant ( $\epsilon$ ). Some of the lines connecting the points are only a guide to the eye.

the strength of the interaction among these molecules that are worth noting. The molecules that are most affected by polarization effects are the ones containing a nitrile group, structures **8** and **9** in Fig. 1. The nitrile group has also the most polar bond among all structures investigated. The stabilization due to polarization in these species, of the order of 2 eV comparing vacuum and  $\epsilon = 6$  values, is larger than the one obtained through the attachment of the nitrile group to aromatic moieties ( $\sim 0.7$  eV) [11].

Large aromatic molecules having nitrogen atoms are known to possess higher N1s ionization energies [8,11,12]. This trend is seen in Fig. 2, which shows BEs for molecules **10–12** in the high energy region of the graph, above the BEs of the small aromatic structure **5–7**. The exception to this general trend is provided by the structures having pentagons. The vacuum values of N1s ionization energies present an upward shift of  $\sim 0.8$  eV in going from structures **7** to **12**, and a downward shift of  $\sim 1.5$  eV from structures **12** to **13**. It demonstrates the effect of curvature on the ionization energy, for unsaturated compounds.

Aromatic molecules also have higher BEs than saturated, all- $sp^3$  structures, regardless of the sizes – notice that BEs of molecules **3** and **4** lie in the lower energy part of Fig. 2. This is a consequence of the localization of a lone pair in the nitrogen atom that results in an increased electronic repulsion.

The largest shift of BE values occur in going from vacuum to  $\epsilon = 2$ . These shifts were computed and displayed in Fig. 3 for comparison. As expected, smaller molecules present larger shifts. However, Fig. 3 clearly indicates that the saturated, all- $sp^3$  molecules are the less sensitive to polarization, followed by the aromatics of similar size.

Thin films of amorphous carbon are reported to present a dielectric constant of the order of 6 [10]. Carbon nitride films containing N atomic fractions in the range 0.15–0.25 present higher conductivity than amorphous carbon [19] and an increased density, so that one

could assume a dielectric constant higher than 6. As the N content increases, the films become more fragmented and less dense, thus decreasing the dielectric constant. The calculated binding energies at  $\epsilon = 6$  are thus appropriate for the discussion of the N1s XPS spectra of carbon nitride films. Taking the BEs of molecules **3** and **4** as energy reference (all- $sp^3$  N–C binding), pyridine-like structures are 0.6 eV above, nitrile and N in curved structures are 1.7 eV above, and all- $sp^2$  planar structures are 2.9 eV–3.4 eV above. Therefore the low energy peak in the XPS/N1s spectra of carbon nitride films could be interpreted as coming from nitrogen binding to  $sp^3$  carbon and nitrogen at the borders of carbon clusters as in pyridine (molecule **6**), while the high energy peak should have contributions from nitrile, N in curved structures and N substituting carbon in graphite-like clusters.

#### 4. Conclusions

We have studied polarization effects in the calculation of N1s ionization energies of  $CN_x$  materials. The embedding of model molecules containing various N–C bonds in a polarizable medium of appropriate dielectric constant was shown to have an important effect in the final (core ionized) state. The numerical simulation of nitrogen core ionization energies suggests that the increase of the low energy peak of the XPS/N1s spectra not necessary implies the increase of  $sp^3$ , more diamond-like structures. The theoretical results are also consistent with the high energy peak of the XPS/N1s spectra having an important contribution from N in pentagonal rings that form fullerene-like structures.

#### Acknowledgements

This work was supported in part by the Brazilian Agencies CNPq and FAPESP. The authors acknowledge computational support from CENAPAD.

#### References

- [1] A.Y. Liu, M.L. Cohen, *Science* 245 (1989) 841.
- [2] G.-Q. Yu, S.-H. Lee, J.-J. Lee, *Diam. Rel. Mat.* 11 (2002) 1633.
- [3] N. Hellgren, J. Guo, C. Sathe, A. Agui, J. Nordgren, Y. Luo, H. Agren, J.E. Sundgren, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 4348.
- [4] N. Hellgren, M.P. Johanson, E. Broitman, L. Hultman, J.E. Sundgren, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 5162.
- [5] D. Das, K.H. Chen, S. Chattopadhyay, L.C. Chen, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 4944.
- [6] J.P. Zao, Z.Y. Chen, T. Yano, T. Ooie, M. Yoneda, J. Sakakibara, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 1634.
- [7] D. Marton, K.J. Boyd, J.W. Rabalais, *Int. J. Mod. Phys. B* 9 (1995) 3527.
- [8] S. Souto, M. Pickholz, M.C. dos Santos, F. Alvarez, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 2536.
- [9] Ch. Ziethen, F. Wegelin, G. Schonhense, R. Ohr, M. Neuhauser, H. Hilgers, *Diam. Rel. Mater.* 11 (2002) 1068.

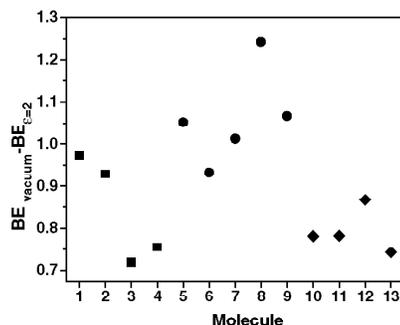


Fig. 3. Energy difference between BEs calculated in vacuum and in a polarizable medium of  $\epsilon = 2$  dielectric constant.

- 0] F. Barreca, A.M. Mezzasalma, G. Mondio, F. Neri, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 16893.
- 1] A. Johansson, S. Stafström, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 3203.
- 2] A. Snis, S.F. Matar, O. Plashkevych, H. Ågren, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 9678.
- 3] N.M. Victoria, P. Hammer, M.C. dos Santos, F. Alvarez, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 1083.
- 4] J.J.P. Stewart, *J. Comp. Chem.* 10 (1989) 209.
- [15] P.S. Bagus, *Phys. Rev. B* 139 (1965) A619.
- [16] M. Szafran et al., *J. Comput. Chem.* 14 (1993) 371.
- [17] M.W. Schmidt et al., *J. Comput. Chem.* 14 (1993) 1347.
- [18] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, et al, *Gaussian 98 (Revision A.1x)*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.
- [19] E. Broitman et al., *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 1184.

Peierls distorted ground states of  
carbon nanotubes

A.C.M. Carvalho  
M.C. dos Santos

(em julgamento)



## Peierls distorted ground states of carbon nanotubes

A.C.M. Carvalho\* and M.C. dos Santos†

*Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, 13083-970 Campinas SP, Brazil*

(Dated: April 29, 2004)

In this article we present results from conformation and electronic structure calculations based upon quantum chemical methods, in which nanotubes are treated as molecular materials. Results are consistent with a Peierls distortion of armchair nanotubes and the opening of a small, but sizeable band gap, in analogy to trans-polyacetylene. Zigzag nanotubes do not present a distorted conformation due to an intrinsic band gap, similarly to cis-polyacetylene.

PACS numbers: 73.22.f, 31.15.Ct, 71.30.1h

The electronic structure of single-walled carbon nanotubes (SWNT's) has been intensively investigated, both theoretically and experimentally [1–11]. These systems are usually treated as one-dimensional semiconductors or metals, depending on the geometry of the tubes [1]. Semiconducting nanotubes are of interest in the fabrication of electronic devices as they combine the outstanding mechanical properties of carbon nanotubes with the electronic properties of small band gap semiconductors, altogether in systems of nanoscopic dimensions. Metallic nanotubes are interesting as well since they are prototypes of mechanically robust molecular wires. Recent experimental reports revealed that SWNT's are not true metals: small energy gaps, or pseudogaps, have been measured [9, 10] and the density of electronic states near the Fermi energy at low temperatures was observed to be strongly suppressed [11]. The origin of gaps has been interpreted in terms of the intertube interactions and nanotube curvature, while the decreasing density of states at low temperatures was attributed to a Luttinger liquid behavior.

Electron-phonon coupling and a Peierls distorted ground state of metallic nanotubes were considered by some authors [2, 4]. According to the Peierls mechanism, the periodicity along the nanotube axis should change as a result of electron-phonon coupling, with the opening of a band gap at the Fermi energy. A mean field treatment of electron-phonon coupling led to a transition temperature of  $\sim 1$  K [2] and the conclusion that the Peierls instability should be irrelevant to the physical properties of SWNT's. The coupling of electrons to acoustic phonons was also shown to produce a distortion in which the nanotube twists around its axis [4], with an estimated transition temperature of  $\sim 10$  K. Both treatments of electron-phonon coupling are consistent with a negligible gap due to lattice distortions. More recently, Raman scattering measurements attributed the softening of high energy phonon modes in metallic nanotubes to a Peierls-like mechanism [12, 13].

The geometry of carbon nanotubes is not known. Di-

rect experimental information on the microscopic structure of SWNT's is not yet possible since the observed bundles of tubes are composed by species having several chiralities and diameters. Most of the characterization of carbon nanotubes is based upon spectroscopic methods and the results are interpreted in terms of the average composition of the samples. Theoretical studies, based on the density functional theory (DFT), have been reported [3, 5–7]. The performance of DFT functionals in reproducing ground state conformations of organic systems is poor compared to Hartree-Fock (HF) based methods [6, 14], an exception being the hybrid B3LYP functional [14]. For instance, the conformation of the polymer polyacetylene, a well-known Peierls distorted system [15], is reproduced only at the B3LYP level of calculation [6, 14]. In the present article we report quantum chemical calculations of metallic nanotubes from HF-based methods. The conformations of finite tubes containing up to 500 carbon atoms were optimized to obtain unit cells, which were used in band structure calculations. Calculated band gaps are in the range 24 meV to 124 meV and are due to either a *trimerization* of armchair tubes or an *intrinsic* band gap of zigzag tubes, as we explain below.

The usual structure classification of SWNTs is based on two chiral indices  $(n,m)$  which give the geometry of the basic graphene ribbon that is rolled to form a nanotube. These carbon cylinders were proposed to behave as 1-D conductors given that  $n - m = 3q$ , where  $q$  is an integer. The nanotubes  $(3n,0)$  (zigzag), and  $(n,n)$  (armchair), are of special interest since they are the most symmetrical and "metallic" examples. According to tight-binding predictions [1], these tubes are one-dimensional metals with the Fermi energy occurring at wave vectors  $k_F=0$  (zigzag) and  $2\pi/3$  (armchair). In Figure 1, the tubular structures represent (a) an armchair and (b) a zigzag tube. The arrangement of bonds along the tube axis were emphasized for a comparison to the polymer polyacetylene,  $(CH)_x$ . This polymer is a typical example of a Peierls distorted system: carbon-carbon bonds along the chains alternate between "single" and "double" bond lengths [15]. The dimerized unit cell of the *trans* conformer of  $(CH)_x$  (Fig. 1a) produces a band gap at the Fermi energy. If the bonds were all the same length, then the electronic structure would present a half filled band, with the Fermi energy corresponding to a wave vector

\*Electronic address: ana@ifi.unicamp.br

†Electronic address: cristina@ifi.unicamp.br

$k_F = \pi/2$ , in units of the reciprocal lattice parameter. There is another isomer of this polymer, known as *cis*-(CH) $_x$  (Fig. 1b), whose electronic spectrum presents a band gap. The structure 1(b) also has alternating bond lengths, but there is another source that adds to the dimerization gap, the so-called intrinsic gap. To understand the structural differences between 1(a) and 1(b), let's take three nearest carbon atoms along the polymer axis, as indicated in Figure 1. Assuming uniform bond lengths in both structures, the paths connecting the middle atom to its neighbors in (a) are exactly the same, to the left and to the right, while in (b) the paths are different, resulting in distinct effective hopping probabilities to the left and to the right. It acts like a "bond alternation" produced by the structure itself. The connection between polyacetylene properties and SWNT's relies on the pattern of carbon-carbon bonds along the tube axis, as indicated by the lines of bonds in the tubular structures shown in Figure 1.

In our study we focused on small diameter armchair tubes (5,5), (6,6) and (8,8), and zigzag tubes (6,0), (8,0), (9,0) and (10,0). We adopted a cluster approach, namely, the ground state conformations were obtained for long molecules containing up to 500 atoms with the end bonds saturated by hydrogen atoms or a convenient fullerene. In order to make these calculations feasible, the semi-empirical quantum chemical technique Parametric Method 3 (PM3) [16] was chosen, since it represents a good compromise between accuracy and computational time. It was recently used to calculate conformations and formation energies of aza-fullerenes, with results comparable to those obtained by the more sophisticated *ab initio* calculations [17]. The obtained equilibrium geometries produced only real frequencies in a vibrational analysis, which means that the conformations are the true ground state geometries of the PM3 Hamiltonian. The patterns of bonds were carefully inspected to obtain unit cells for infinite nanotubes. The Extended Hückel Theory (EHT) [18] was used for band structure calculations. EHT technique is the quantum chemical analogue of the extended tight-binding (ETB) theory. The advantage of EHT over ETB is the systematic parametrization in terms of well-known chemical properties. However, like ETB, it does not account for Coulomb interactions but it is sensitive to the three-dimensional nature of the system (curvature effects,  $\sigma - \pi$  mixing) and to geometry distortions. The packages GAMESS [19] and BICON-CEDiT [20] were used.

The optimum conformations of the macromolecules having zigzag symmetry presented very small geometry deformations due to end effects when the tubes are saturated by H atoms. The bond lengths and angles closest to the tube ends are slightly different from the rest of the molecule. The small diameter effects in the geometry are very weak and noticeable only in the tube (6,0), in which the bonds along the perimeter are stretched (1.45 Å). The six bonds along the perimeter pointing to the tube axis alternate: two bonds of 1.43 Å follow one bond

of 1.39 Å. In tube (8,0) the bond lengths pointing along the axis are of 1.43 Å and all the others are shorter by 0.01 Å, while tubes (9,0) and (10,0) have uniform bond lengths of 1.42 Å. Fullerene capped zigzag-type molecules present a considerable strain due to the caps, with an increased formation enthalpy and a distorted geometry in comparison to the H-ended species. This is caused by the different diameters of  $C_{60}$  and (9,0) tube, which suggests that this fullerene might not be the best cap. The PM3 optimized conformation of the  $C_{60}$ -capped (9,0) molecule is in agreement with the results of T. Yumura *et al.* [7], from DFT-B3LYP/6-31G\* calculations, in which the bonds form a Kekulé-type of network.

Armchair-type molecules present a distorted geometry regardless of the bond termination, either fullerene or H-ended. Differently from zigzag tubes, small length armchair molecules (up to 20 Å) hardly show a repeat unit. However a clear bond alternation pattern can be deduced from the optimized geometries. In all (n,n)-type molecules investigated the distortion pattern suggests that the nanotube unit cell is three times larger than usually assumed, that is, the distortion corresponds to a trimerization. The unit cell was then taken from optimized structures of H-ended molecules of the order of 40 Å in length. The end effects are rather large and extend over 4 ring units along the tube axis. The unit cells taken from the middle part of the molecules have the bond alternation pattern displayed in Figure 2. The  $\pi - \pi^*$  band crossing of undistorted armchair nanotubes, deduced from tight-binding theory, occurs at a wave vector  $k_F = 2\pi/3$ , implying a valence band occupation of 2/3. The EHT band structures of tubes (5,5) and (9,0) - which have similar diameters - are shown in Figure 3. The bands of the undistorted (5,5) tube, assuming a unit cell three times larger than that proposed in Ref. 1, are also shown as dashed lines for comparison. The crossing of  $\pi - \pi^*$  bands of the undistorted (5,5) structure is seen because its unit cell length is slightly different from that of the distorted tube. A band gap opened in both the  $\pi$  and  $\pi^*$  bands at  $k=2\pi/3$  due to distortion. Since these bands belong to different symmetries, the gaps are different so that the bands no longer cross, leaving a small gap at the Fermi energy. We calculated band gaps of 24 meV, 69 meV and 124 meV, respectively, for the tubes (5,5), (6,6) and (8,8). These gaps increase as the tube diameter increases, which is due in part to some overestimation of bond alternation, and also due to the  $\sigma - \pi$  mixing [6]. From Fig. 2 one notes that the geometries of (5,5) and (8,8) tubes are quite similar. The cluster calculation of the (8,8)-type molecule included the largest number of atoms, even though it contained a smaller number of unit cells than in the (5,5) type cluster. As a result the distortion is slightly stronger but finite size effects are not the cause of the bond alternation, a trend already obtained in the calculation of conjugated polymers [21]. Scanning tunneling microscopy (STM) measurements [9] on the (8,8) tube at low temperature ( $\sim 5$  K) are consistent with a pseudogap of  $\approx 100$  meV. Our calculated gap of 124 meV

is remarkably close to this experimental value. It is worth mentioning that calculations on armchair clusters containing a non-integer number of trimerized unit cells, let's say  $n+1/3$  or  $n+2/3$  units, were carried out. The optimized geometries presented "conjugation defects" similar to solitons in polyacetylene [15], with associated localized and doubly occupied states inside the gap. These defects were not obtained in the zigzag clusters. The presence of these defects is responsible for the periodic behavior of the molecular band gaps as a function of the number of atoms in fullerene capped (5,5)-type molecule reported by Yumura *et al.* [7], and might be the origin of the pseudogap feature observed in STM measurements. The uniform bonds zigzag tube (9,0) presents a band gap of 77 meV in our calculation, as shown in Figure 3, a value that is in quite good agreement with the STM result [9] of 80 meV. The (10,0) tube band structure calculation gave a gap of 943 meV at basically the same geometry of the (9,0) tube. The gaps of zigzag tubes are ruled by the symmetry of the zigzag ring along the perimeter and by a much smaller intrinsic gap, as in *cis*-polyacetylene. The cluster calculation of these tubes showed the presence of mid-gap states corresponding to wavefunctions localized at the tips of the tubes, indicating a high chemical reactivity of the tips.

The present work reviews the Peierls instability of carbon nanotubes in terms of quantum chemical calculations. These systems are shown to be very much one-

dimensional and subjected to similar physical phenomena as those found in conjugated polymers. The fundamental difference between polymers and nanotubes lies in the extensively connected structure of the latter systems, which decreases the energy scale by at least a factor of 10. Peierls distortions and the resulting band gaps, and mid-gap localized states due to conjugation defects have been obtained here based on the same quantum chemical methods used to describe conjugated polymers. Finally, we would predict doping induced defect states in charge transfer type compounds made of nanotubes and electron donors/acceptors. These defects should be much larger than those found in conjugated polymers, and hence more efficient as charge carriers. Doping induced changes in the vibrational modes should also be observed.

#### Acknowledgments

The authors thank valuable discussions with F. Alvarez, and the computational support from Centro Nacional de Computação de Alto Desempenho - CENAPAD. This work was supported in part by the Brazilian agencies Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

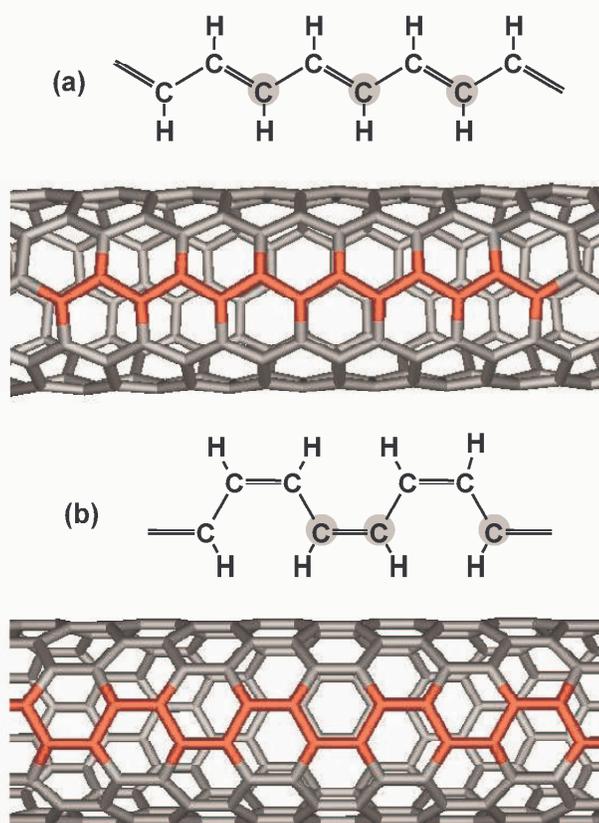
- 
- [1] R. Saito, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998).
  - [2] J.W. Mintmire, B.I. Dunlap and C.T. White, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 631 (1992).
  - [3] P. Delaney, H.J. Choi, J. Ihm, S.G. Louie, and M.L. Cohen, *Nature* **391**, 466 (1998).
  - [4] M.T. Figge, M. Mostovoy, and J. Knoester, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4572 (2001).
  - [5] S. Reich, C. Thomsen and P. Ordejon, *Phys. Rev. B* **65**, 155411 (2002).
  - [6] G. Sun, J. Kürti, M. Kertesz, and R. H. Baughman, *J. Phys. Chem. B* **107**, 6924 (2003).
  - [7] T. Yumura, K. Hirahara, S. Bandow, K. Yoshizawa and S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **386**, 38 (2004).
  - [8] S.J. Tans, M.H. Devoret, R.J.A. Groeneveld, and C. Dekker, *Nature* **394**, 761 (1998).
  - [9] M. Ouyang, J.-L. Huang, C.L. Cheung, and C.M. Lieber, *Science* **292**, 702 (2001).
  - [10] P.M. Albrecht and J.W. Lyding, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5029 (2003).
  - [11] H. Ishii *et al.*, *Nature* **426**, 540 (2003).
  - [12] O. Dubay, G. Kresse, and H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 235506 (2002).
  - [13] J. Maultzsch, S. Reich, U. Schlecht, and C. Thomsen, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 235506 (2003).
  - [14] S. Hirata, H. Torii and M. Tasumi, *Phys. Rev B* **57**, 11994 (1998).
  - [15] W.P. Su, J.R. Schrieffer, and A.J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1698 (1979).
  - [16] J.J.P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **10**, 209 (1989).
  - [17] D. Schultz, R. Droppa Jr., F. Alvarez, and M.C. dos Santos, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 015501 (2003).
  - [18] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963).
  - [19] M.W. Schmidt *et al.*, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
  - [20] M. Brndle, R. Rytz and G. Calzaferri, *BICON-CEDiT - Extended Hckel Molecular Orbital and Transition Dipole Moment Calculations* (2000), available via <http://iacs1.uuibe.cl/>
  - [21] J.L. Brédas and G.B. Street, *Acc. Chem. Res.* **18**, 309 (1985).

FIG. 1: Geometrical structures of (a) *trans*-polyacetylene and an armchair nanotube, and (b) *cis*-polyacetylene and a zigzag nanotube. The marked atoms on the polymer chains are three nearest neighbors along the polymer axis. The bonds marked in red in the nanotubes are the structural equivalents of the polymers.

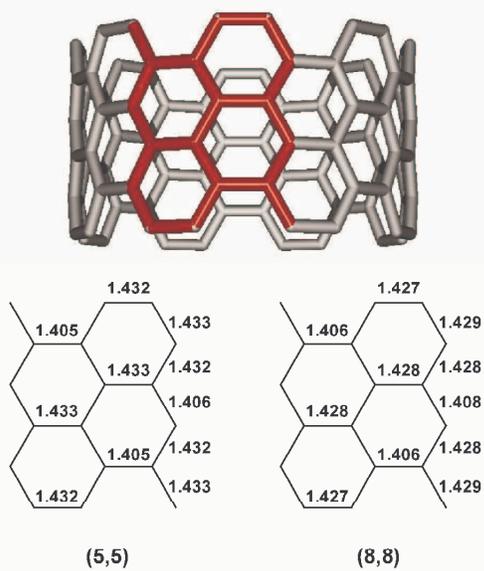
FIG. 2: Unit cell of an armchair nanotube. The rings in red give the basic geometry that is repeated by the appropriate symmetry operation. Bottom: optimized bond lengths of (5,5) and (8,8) nanotubes, in angstrom.

FIG. 3: Band structures from EHT calculations for tubes (5,5) and (9,0). The band structure of a non-trimerized (5,5) tube is shown as dashed lines in the graph to the left. The inset shows the band gap of 24 meV. The arrows point to the semiconducting gap.

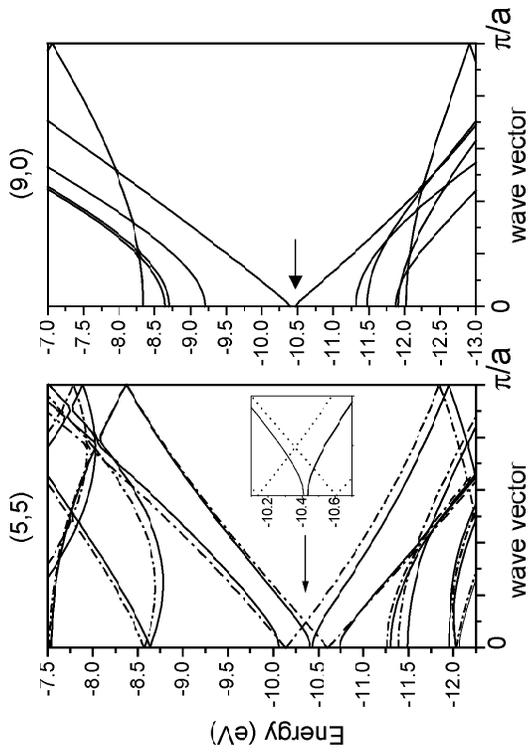
Santos\_Figure 1



Santos\_Figure 2



Santos\_Figure 3





Stabilizing Y-junctions and ring structures  
through nitrogen substitution

A.C.M. Carvalho  
M.C. dos Santos

Proceedings of XVIIIth International WinterSchool on  
Electronic Properties of Novel Materials  
Molecular Nanostructures  
(aceito para publicação)



# Stabilizing Y-junctions and ring structures through nitrogen substitution

A. C. M. Carvalho and M. C. dos Santos

*Instituto de Física Gleb Wataghin, DFMC, UNICAMP  
CP 6165, 13081 - 970, Campinas-SP, Brazil*

**Abstract.** In this work we theoretically investigate the conformational structure of nanotube junctions and bent tubules. Geometry optimizations were performed through the semi-empirical quantum chemical Parametric Method 3 technique. The defective regions of junctions and bends were built including five-, seven- and eight-membered rings in the otherwise hexagonal network of carbon bonds. In order to reduce the stress caused by the curvature, a chemical doping through nitrogen substitution is proposed. The energy associated to nitrogen incorporation was obtained. Results are consistent with the shortening of bonds within the junctions and bends and an increased chemical stability of the defects.

## INTRODUCTION

Three-way or Y nanotube junctions have attracted the interest of researchers due to their unusual geometry and unique electronic properties. Experimental and theoretical studies have shown that electrical transport across these junctions can be nonlinear, with  $i \times V$  characteristic curves exhibiting rectification properties. It was suggested that these systems are possible candidates for use in nanoscopic three-point transistors [1-3]. A synthetic method to systematically obtain these junctions has not yet been developed.

The creation of Y-junctions and bent structures involves the introduction of topological defects, for instance a pair of pentagon-heptagon, into the hexagonal network of carbon bonds [4]. In order to obtain more relaxed structures, defects formed by eight-membered rings or exclusively by heptagons have been proposed [5]. Square-shaped nanomaterials with large angle bends were experimentally observed in a hybrid multiwall nanostructures composed by carbon, boron, and nitrogen [6]. Also, bamboo-shaped nitrogen doped carbon nanotubes were synthesized [7]. Transmission electron microscopy and Electron energy loss spectroscopy characterizations are consistent with a high nitrogen concentration in the curved regions of the samples. These facts suggest that the presence of heteroatoms is important to the creation of nanostructures with accentuated curvature.

In the present work we report a semi-empirical quantum chemical study on nanotube-based Y-junctions and bent structures. We analyze the role played by nitrogen doping in the stability of these molecular systems. Our results indicate that substitutional nitrogen on pentagonal rings increase the chemical stability of defective and curved structures. This is in agreement with our previous calculations on small

azafullerenes [8]. In the following section we describe the model systems and the calculation methods. Next we present a discussion of the results. A final section contains the conclusions.

## METHODOLOGY

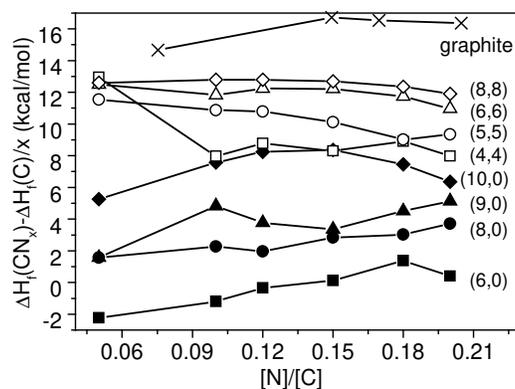
The geometry of tubular, bent and branched structures composed by carbon were fully optimized through the semi-empirical quantum chemical method Parametric Method 3 (PM3) [9]. PM3 is a very reliable method to predict molecular geometries and heats of formation of carbon materials. It is also a very fast computational method when compared to *ab initio* techniques - clusters typically contained 100 to 500 atoms. Tube ends were saturated with hydrogen atoms or an appropriate fullerene. We focused in the most symmetrical zigzag and armchair nanotubes. The quantum chemical package GAMESS [10] was used.

These clusters were then nitrogen-doped and the geometries were re-optimized. Nitrogen atoms were randomly placed substituting carbons at given concentrations. For these substitutions, we adopted the following criteria: (i) adjacent atoms should not be substituted, since N<sub>2</sub> molecule is a much more stable configuration for the nitrogen atom than the inclusion in the carbon system; (ii) the substitution of even number of atoms is preferable because a closed shell system is formed. The substitutions in the branched and curved structures were not random, instead sites were chosen in order to give the most symmetrical molecules. The energy associated to nitrogen incorporation was calculated as the difference in formation enthalpy of N-doped and pure carbon systems divided by the number of nitrogens.

## RESULTS AND DISCUSSION

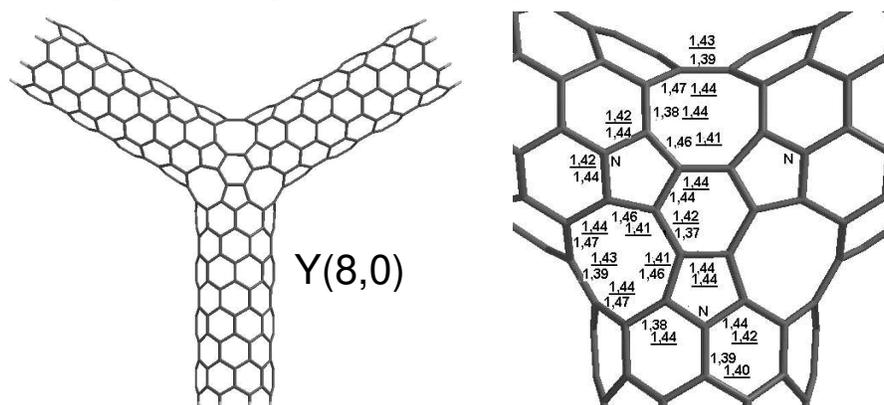
We started by the computation of optimum geometries and respective formation enthalpies of tubular structures. The random replacement of carbon by nitrogen did not produce bends in nanotubes. The energy associated to nitrogen incorporation depends strongly on the tube helicity and diameter. N-doped zigzag tubes were found to be more stable (the formation enthalpy decreases) than armchair tubes of similar diameter, while the stressed small diameter tubes are more easily doped by nitrogen than the large diameter tubes, as shown in Fig. 1. This is consistent with the results reported on nitrogen-doping of graphene [11]: at small N concentration the formation enthalpy of N-doped graphene sharply increases due to the increased number of electrons compared to the pure carbon system.

The distorted bent and branched structures have defective rings and the energy associated to N incorporation depends on the substitution site. Substitution of nitrogen in pentagonal rings is more energetically favorable than the substitution in the hexagonal or higher order rings. Junctions and bends of zigzag tubes presented the largest decrease in energy when doped. Defective structures of armchair tubes presented a slight increase in formation enthalpy though the molecular structure improved, as discussed below.



**FIGURE 1.** Relative heats of formation of  $CN_x$  nanotubes divided by the number of substituted N atoms as a function of the concentration  $[N]/[C]$ . Open (full) symbols are for armchair (zigzag) nanotubes. Crosses represent relative heats of formation of N-substituted graphite (Ref. 11).

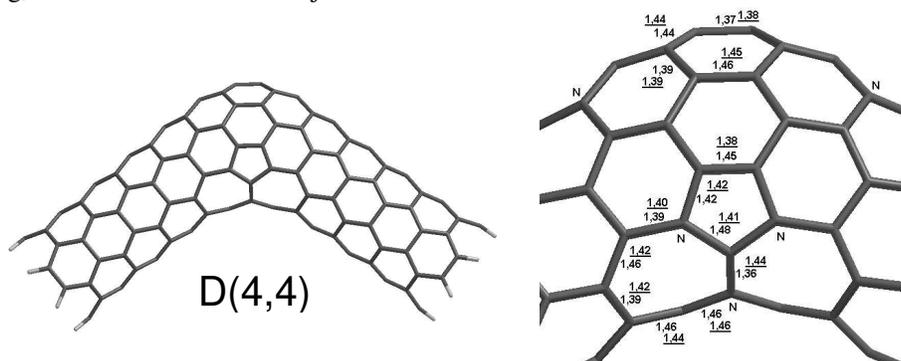
The geometry of carbon nanotubes has not yet been experimentally measured. Currently accepted bond lengths are of the order of 1.43 Å. We adopted this value as a parameter to compare geometries. Bonds much larger or much shorter than 1.43 Å in defective regions indicate poor structural stability.



**FIGURE 2.** Fully relaxed nanojunction with (8,0) tubes forming all three arms. The structure to the right is a close-up of the junction, where the bond lengths of some bonds are shown, in Angstrom. Underlined values are the calculated bond lengths obtained on nitrogen substitution.

Figures 2 and 3 show an Y-branched (8,0) junction ( $Y_{(8,0)}$ ) and a (4,4) bent nanotube ( $D_{(4,4)}$ ), respectively. Structures are composed by nanotubes joined via six pentagons and six octagons (Fig. 2) and four pentagons and four heptagons (Fig. 3), without changing the tube chirality. The conformations of all-carbon  $Y_{(8,0)}$  and  $D_{(4,4)}$  molecules present a high degree of bond alternation, especially in the pentagonal and heptagonal rings. Some bonds have been quite stretched due to the curvature, reaching values of 1.48 Å. This is to be avoided in a junction because bond alternation produces localized states and stressed bonds are easier to break. Upon nitrogen doping, the degree of bond alternation decreases and the bonds as a whole present lengths closer to 1.43 Å, as indicated by the underlined bonds in Figs. 2 and 3. It is worth mentioning

that the relaxation produced by nitrogen substitution is not restricted to the substituted ring, rather it extends over the junction.



**FIGURE 3.** Optimized structure of a joint connecting two (4,4) armchair nanotubes. The scheme to the right shows a close-up of the junction. Bond lengths in the defect region are shown, in Angstrom. Underlined bond lengths are the optimized values calculated upon nitrogen substitution.

In chemical terms, this effect is explained by the polarity of the C-N bonds, which causes these bonds to be shorter than C-C bonds, and by the emergence of the nitrogen lone-pair, which provides a more pyramidal arrangement of bonds. It decreases the stress introduced by the curvature. Also, as nitrogen has one extra electron, the occupation of virtual states that are localized in the junction spreads the electronic density outside the substituted rings.

We reported results from semi-empirical calculations on nitrogen doping of strait and curved nanotube systems. The energy associated to nitrogen incorporation depends strongly upon the tube helicity and diameter. Substitution in hexagonal rings does not produce bends in strait tubes. However, experimental studies on carbon-nitride nanotubes suggested that the presence of the heteroatom induces the formation of bends. Nitrogen incorporation is shown to reduce the stress caused by the presence of pentagonal and heptagonal rings in the curved systems.

The authors thank the computational support from CENAPAD. This work was supported in part by the Agencies CNPq and FAPESP.

## REFERENCES

1. Z. Yao, H. W. Ch. Postma, L. Balents, C. Dekker, *Nature* **402**, 273 (1999).
2. C. Papadopoulos, A. Rakitin, J. Li, A. S. Vedeneev, J. M. Xu, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3476 (2000).
3. A.N. Andriotis, M. Menon, D. Srivastava, L. Chernozatonskii, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 266 (2001).
4. B. C. Satishkumar *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2530 (2000).
5. M. Menon, D. Srivastava, *J. Mat. Res.* **14**, 2357 (1998).
6. M.P. Johansson *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 825 (2000).
7. R. Droppa Jr. *et al.*, *Phys. Rev. B* **69**, 045405 (2004).
8. D. Schultz, R. Droppa, F. Alvarez, and M.C. dos Santos, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 015501 (2003).
9. J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **10**, 209 (1989).
10. M.W. Schmidt *et al.*, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
11. M.C. dos Santos and F. Alvarez, *Phys. Rev. B* **58**, 13918 (1998).

---

## MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA

---

### E.1 Teoria Hartree-Fock

Neste apêndice faremos um resumo dos modelos desenvolvidos para descrever a estrutura e propriedades eletrônicas de átomos e moléculas.

Alguns dos modelos que procuram descrever as interações eletrônicas se baseiam na Teoria Hartree-Fock. As várias aproximações utilizadas para a solução numérica da equação de Schrödinger num sistema de muitas partículas serão analisadas nesse capítulo. Serão estudados os métodos *ab initio* e semi-empíricos derivados da Teoria Hartree-Fock. Serão discutidos também os princípios da Teoria do Funcional de Densidade. Descrições mais detalhadas podem ser encontradas em Szabo [78], Levine [79] e Pople [80, 81].

Na mecânica quântica a descrição dos estados eletrônicos e outras propriedades relacionadas a átomos, moléculas e sólidos podem ser obtidas a partir da resolução da equação de Schrödinger independente do tempo. A equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema de  $N$  partículas que interagem através de forças de Coulomb pode ser expressa por:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{R},\vec{r})+\hat{V}(\vec{R},\vec{r})\Psi(\vec{R},\vec{r})=E(\vec{R},\vec{r}) \quad (\text{E.1})$$

No caso de um sistema constituído por  $\mathbf{N}$  núcleos e  $\mathbf{n}$  elétrons, o operador hamiltoniano não relativístico é escrito conforme a equação E.2:

$$\begin{aligned} H^{total}(1, 2, \dots, N; 1, 2, \dots, n) = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_A^N \frac{\nabla_A^2}{M_A} + e^2 \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + \\ & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_p^n \nabla_p^2 - e^2 \sum_A \sum_p \frac{Z_A}{r_{Ap}} + e^2 \sum_{p<q} \frac{1}{r_{pq}}. \end{aligned} \quad (\text{E.2})$$

Na equação (E.2) os índices A e B estão relacionados com os núcleos e os índices p e q com os elétrons. O primeiro termo à direita refere-se à energia cinética dos núcleos e o segundo à interação coulombiana repulsiva para pares núcleo-núcleo. O terceiro termo refere-se à energia cinética dos elétrons e os dois últimos termos são as interações coulombianas atrativa elétron-núcleo e repulsiva elétron-elétron.

Com exceção do átomo de hidrogênio, do átomo de hélio e da molécula de  $\text{H}_2^+$ , equação de Schrödinger não pode ser resolvida analiticamente. Para outros sistemas um conjunto de aproximações devem ser utilizadas possibilitando a solução numérica do hamiltoniano de muitos corpos.

A primeira aproximação imposta para a equação de Schrödinger refere-se ao caso de sistemas poliatômicos. É fato que os núcleos são pelo menos 2000 vezes mais pesados que os elétrons e que o movimento nuclear é muito mais lento que o eletrônico. Devido a isso, assumimos que os elétrons reagem instantaneamente às mudanças das posições nucleares. Em outras palavras, os elétrons, muito mais leves que os núcleos, seguem o movimento desses adiabaticamente. Por esse motivo podemos assumir que a distribuição eletrônica com relação ao sistema nuclear depende das posições dos núcleos e não de suas velocidades. Essa aproximação recebe o nome de Aproximação de Born-Oppenheimer ou Aproximação Adiabática. Essa aproximação nos permite negligenciar o primeiro termo da equação E.2 e considerar o segundo termo constante. Com o desacoplamento dos movimentos eletrônico e nuclear, obtemos a equação de Schrödinger para o movimento eletrônico:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_p^n \nabla_p^2 - \sum_A \sum_p \frac{Z_A}{r_{Ap}} + \sum_{p<q} \frac{1}{r_{pq}} \right\} \phi^{el} = \varepsilon \phi^{el} \quad (\text{E.3})$$

A função de onda ( $\phi^{el}$ ) que descreve o movimento dos elétrons depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente do conjunto de posições nucleares devido ao potencial atrativo  $\frac{Z_A}{r_{Ap}}$ .

A energia total do sistema será a soma da energia eletrônica e do potencial Coulombiano repulsivo núcleo-núcleo

$$E_{total} = \varepsilon + e^2 \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{E.4})$$

Mesmo com a Aproximação de Born-Oppenheimer a equação de Schrödinger ainda não pode ser resolvida quanto tratamos um problema de muitos elétrons. Voltando ao Hamiltoniano eletrônico, temos a seguinte equação de auto-valores a resolver:

$$H^{el}(1, 2, \dots, n) \phi^{el}(1, 2, \dots, n) = \varepsilon \phi^{el}(1, 2, \dots, n) \quad (\text{E.5})$$

com

$$H^{el} = -\frac{1}{2} \sum_p^n \nabla_p^2 - \sum_A \sum_p \frac{Z_A}{r_{Ap}} + \sum_{p<q} \frac{1}{r_{pq}} \quad (\text{E.6})$$

Devido ao termo de repulsão eletrônica a equação E.5 não é separável. Se fosse possível eliminar esse termo, a equação E.5 seria separável em  $\mathbf{n}$  equações diferenciais idênticas a de átomos hidrogenóides:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_p^n \nabla_p^2 - \sum_A \sum_p \frac{Z_A}{r_{Ap}} \right\} \phi_i^{el}(p) = \varepsilon_i \phi_i^{el}(p), \quad (\text{E.7})$$

A energia eletrônica total seria a soma das  $\varepsilon_i$  energias eletrônicas e a função de onda multieletrônica total seria reescrita como um produto das  $\mathbf{n}$  funções de onda de um elétron

A idéia por trás da aproximação de Hartree é justamente reduzir o problema de  $\mathbf{n}$  elétrons para um problema de um elétron que se move sob a influência de um campo médio gerado pelos demais elétrons. Utilizamos o princípio de separação de variáveis, reescrevemos a função de onda de  $\mathbf{n}$  elétrons como o produto de  $\mathbf{n}$  funções de onda de um elétron.

$$\phi(1, 2, \dots, n) = \varphi_1(1)\varphi_2(2) \dots \varphi_n(n). \quad (\text{E.8})$$

Cada função  $\varphi_i$  é chamada orbital molecular e o produto destas funções é conhecido como produto de Hartree.

A aproximação de Hartree resulta num sistema de  $\mathbf{n}$  equações lineares, onde o operador  $H^{el}$  agora é reescrito como a soma de  $H_i^{el}$  operadores eletrônicos:

$$H^{el} = \sum_i H_i^{el} \quad (\text{E.9})$$

O Hamiltoniano eletrônico da equação E.9 depende somente das coordenadas espaciais dos elétrons. Para descrevermos completamente o comportamento de um elétron precisamos também considerar o seu **spin**. Para tanto, devemos introduzir as funções de onda de spin  $\alpha$  ( $m_s = +\frac{1}{2}$ ) e  $\beta$  ( $m_s = -\frac{1}{2}$ ) na função de onda eletrônica total. Entretanto, para que as funções spin-orbital dos elétrons tenham um significado físico, essas devem obedecer o Princípio de Exclusão de Pauli. De acordo com esse princípio, dois elétrons de mesmo spin não podem ocupar o mesmo orbital. Esse princípio faz com que as funções de onda dos elétrons sejam anti-simétricas sobre trocas de férmions entre orbitais. A função de onda para dois elétrons seria:

$$\phi(1, 2) = \varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\beta(2) - \varphi_1(2)\alpha(2)\varphi_1(1)\beta(1) \quad (\text{E.10})$$

onde:

- $\varphi_i$  = orbital molecular
- $\alpha$  e  $\beta$  = funções de spin

Para o caso de muitos elétrons, uma forma simplificada de escrever a função de onda é através do determinante de Slater:

$$\phi(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_2(1)\alpha(1) & \dots & \varphi_n(1)\beta(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_1(2)\beta(2) & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(2n)\alpha(2n) & \dots & \dots & \dots & \varphi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix} \quad (\text{E.11})$$

onde o índice da linha corresponde ao índice do elétron e o índice da coluna corresponde ao índice do orbital. Na representação de sistemas de camada fechada, os elétrons ocupam os orbitais espaciais dois a dois, com spins opostos. Num sistema com seis elétrons, por exemplo, teremos três orbitais ocupados. Note que o determinante de Slater não é a solução do problema. Ele é simplesmente uma função de onda orbital a qual satisfaz o princípio de anti-simetria dos elétrons. Voltando ao problema da solução da equação de Schrödinger, ao calcularmos o valor esperado da energia, chegamos à seguinte equação para sistemas de camada fechada:

$$2 \sum_i^{n/2} H_{ii} + \sum_i^{n/2} \sum_i^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) = \varepsilon. \quad (\text{E.12})$$

onde:

$$H_{ii} = \int \phi_i^*(1) H^{in} \phi_i(1) d\tau_1 \quad (\text{E.13})$$

$$J_{ij} = \int \int \phi_i^*(1)\phi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\phi_i(1)\phi_j(2)d\tau_1d\tau_2 \quad (\text{E.14})$$

$$K_{ij} = \int \int \phi_i^*(1)\phi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\phi_j(1)\phi_i(2)d\tau_1d\tau_2 \quad (\text{E.15})$$

As somas sobre  $i$  e  $j$  são efetuadas sobre as orbitais espaciais,  $\phi_i$ , e a multiplicação por dois, do primeiro termo do lado esquerdo da igualdade, se deve à degenerescência de spin desses orbitais.

Com base no que foi descrito até aqui, podemos de maneira resumida destacar a idéia física das equações de Hartree-Fock: elas determinam o movimento de um elétron caracterizado pelo operador energia cinética  $-1/2\nabla_p^2$  em um campo eletrostático gerado pelos núcleos  $-\sum_A Z_A/r_{Ap}$ . Esses elétrons também são influenciados por uma interação com um campo gerado pela presença dos demais elétrons - representado pelo operador de Coulomb - com a média da densidade eletrônica e a integral de *exchange*.

A partir da equação (E.12), utilizando o princípio variacional, minimizamos a energia Hartree-Fock  $\varepsilon$  com respeito aos orbitais moleculares e obtemos um conjunto de orbitais para 1 elétron de energia  $\varepsilon_i$ . Sendo assim:

$$\varepsilon_i = H_{ii} + \sum_j^{n/2} \{2J_{ij} - K_{ij}\}, \quad (\text{E.16})$$

é a expressão geral para os autovalores do operador Hamiltoniano de Hartree-Fock:

$$\mathfrak{S}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (\text{E.17})$$

onde  $\varepsilon_i$  é a energia do orbital, e  $\mathfrak{S}$  é o operador de Fock que, em unidades atômicas, é dado por:

$$\hat{F}(1) = \hat{H}_{(1)}^{in} + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (\text{E.18})$$

Os operadores de Coulomb e de troca são definidos como:

$$\hat{J}_j(1)f(1) = f(1) \int \frac{|\phi_j(2)|^2}{r_{12}} dv_2 \quad (\text{E.19})$$

e

$$\hat{K}_j(1)f(1) = \phi_j(1) \int \frac{\phi_j^*(2)f(2)}{r_{12}} dv_2 \quad (\text{E.20})$$

onde  $\mathbf{f}$  é uma função arbitrária e as integrais estão definidas sobre todo o espaço.

O operador de Coulomb  $\hat{J}_j(1)$  representa a energia potencial de interação entre o elétron **1** e a densidade eletrônica  $|\phi_j(2)|^2$ , correspondente ao elétron **2**; o fator 2 em E.18 vem da degenerescência de spin. O operador de troca não possui uma interpretação física simples, mas tem sua origem na anti-simetria da função de onda.

O operador hamiltoniano e a função de onda envolvem as coordenadas de todos os  $\mathbf{n}$  elétrons. O operador de Fock  $\hat{F}$  é análogo a um hamiltoniano de um elétron, que considera as coordenadas de um único elétron. Este operador depende de suas próprias autofunções, que não são conhecidas *a priori*. Assim, usa-se uma função tentativa para calcular  $\hat{F}$ ; obtido este operador, calculam-se as novas funções de onda, repetindo-se este procedimento até que se tenha atingido um limite de precisão. A isto denomina-se resolver as equações de Hartree-Fock mediante um processo iterativo. Como o operador de Fock não é o hamiltoniano do sistema, é preciso interpretar o significado físico de  $\varepsilon_i$ . É o teorema de Koopmans [78, 82], que provê essa interpretação. Ele estabelece que, na ausência de relaxação eletrônica, a energia de ionização do elétron ocupando o spin-orbital  $\phi_i$  é  $\varepsilon_i$ . Assim  $\varepsilon_i$  é essencialmente a energia de um elétron no orbital  $\phi_i$ , interagindo com os núcleos e os outros  $2n - 1$  elétrons, que também chamamos de energia orbital de um elétron.

A energia Hartree-Fock pode ser reescrita em função das energias orbitais como:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (\text{E.21})$$

Em 1951 Roothaan [78, 83] propôs expandir os orbitais espaciais  $\phi_i$  como uma combinação linear de um conjunto de funções de base de um elétron que deveriam formar um conjunto completo. Essa expansão é chamada de *Linear Combination of Atomic Orbitals* (LCAO). Na prática utiliza-se um número finito de funções de base. Se esse número é suficientemente grande e as funções forem bem escolhidas, ter-se-á uma boa representação dos orbitais moleculares (MO) - do inglês *Molecular Orbitals*. Nesta aproximação, o conjunto de orbitais moleculares ( $\phi_i$ ) de uma molécula é obtido a partir do conjunto de orbitais atômicos ( $\psi_\mu$ ) característicos dos átomos da molécula:

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \psi_{\mu}, \quad (\text{E.22})$$

onde  $\psi_\mu$  são funções atômicas reais e as constantes  $c_{\mu i}$  são determinadas variacionalmente.

Sabendo que os orbitais moleculares ( $\phi_i$ ), formam uma base ortonormal, temos que:

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \sum_{\mu} c_{\mu i} c_{\mu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij}, \quad (\text{E.23})$$

onde:

$\delta_{ij}$  = delta de Kronecker

$S_{\mu\nu}$  = integral de overlap para as funções atômicas  $\psi_\mu$  e  $\psi_\nu$

$$S_{\mu\nu} = \int \psi_\mu(1) \psi_\nu(1) d\tau_1. \quad (\text{E.24})$$

Substituindo agora (E.22) na equação de Hartree-Fock, temos a energia eletrônica total em termos das integrais sobre os orbitais atômicos.

$$\varepsilon_i = H_{ii} + \sum_j^{n/2} \{2J_{ij} - K_{ij}\}, \quad (\text{E.25})$$

$$H_{ii} = \sum_{\mu\nu} c_{\mu i} c_{\nu j} H_{\mu\nu} = \int \psi_{\mu}^*(1) H^{in} \psi_{\nu}(1) d\tau_1, \quad (\text{E.26})$$

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} c_{\mu i}^* c_{\nu j}^* c_{\lambda i} c_{\sigma j} (\mu\nu|\lambda\sigma) \\ K_{ij} &= \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} c_{\mu i}^* c_{\lambda j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j} (\mu\lambda|\nu\sigma), \end{aligned} \quad (\text{E.27})$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \int \psi_{\mu}^* \psi_{\nu}^* \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda} \psi_{\sigma} d\tau_1 d\tau_2. \quad (\text{E.28})$$

A integral (E.28) dá a interação coulombiana entre o produto de duas densidades locais  $\psi_{\mu}\psi_{\nu}$  e  $\psi_{\lambda}\psi_{\sigma}$ .

Substituindo na expressão do valor esperado da energia eletrônica total (E.12) as expressões (E.26), (E.27) e (E.28):

$$\varepsilon = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)], \quad (\text{E.29})$$

$P_{\mu\nu}$  na equação (E.29) é a matriz densidade e seus elementos são expressos como:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{n/2} c_{\mu i} c_{\nu i}. \quad (\text{E.30})$$

Num caso geral, dada uma função de onda aproximada (E.22) escrita como combinação linear de um conjunto de funções  $(\psi_\mu)$ , a determinação das constantes  $c_{\mu i}$  pode ser feita utilizando-se o princípio variacional, isto é, variando a função  $\phi_i$  em relação aos parâmetros  $c_{\mu i}$  e achando os valores dos parâmetros para os quais a energia total  $\mathbf{E}$  é mínima. A energia  $E$  é uma função de  $n$  variáveis independentes  $c_1, c_2, \dots, c_n$ . Uma condição necessária para um mínimo é que suas derivadas em relação à cada variável seja zero:

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_{\sigma k}} = 0, \quad (\text{E.31})$$

Assim, temos a equação de Hartree-Fock Roothaan:

$$\sum_{\mu} (\mathfrak{S}_{\sigma\mu} - \varepsilon_i S_{\sigma\mu}) c_{\mu i} = 0, \quad (\text{E.32})$$

onde os elementos da representação matricial do operador hamiltoniano Hartree-Fock ( $\mathfrak{S}$ ) são:

$$\mathfrak{S}_{\sigma\mu} = H_{\sigma\mu} + \sum_{\lambda\nu} P_{\lambda\nu} [(\sigma\mu|\lambda\nu) - \frac{1}{2}(\sigma\lambda|\mu\nu)]. \quad (\text{E.33})$$

Na forma matricial:

$$\mathfrak{S}C = SCE. \quad (\text{E.34})$$

A condição para que a equação (E.34) seja satisfeita é que:

$$\det[\mathfrak{S} - ES] = 0. \quad (\text{E.35})$$

Os coeficientes  $c_{\mu i}$  relacionam os MOs  $\phi_i$  com as funções de base  $\psi_\mu$  de acordo com a equação (E.22). Logo,  $\mathbf{C}$  é uma matriz quadrada de ordem  $b$  cujos elementos são os coeficientes  $c_{\mu i}$ ,  $\mathfrak{S}$  é uma matriz quadrada de ordem  $b$  cujos elementos são  $\mathfrak{S}_{\sigma\mu} = \langle \psi_\sigma | \hat{\mathfrak{S}} | \psi_\mu \rangle$ , e  $\mathbf{S}$  é uma matriz quadrada cujos elementos são  $S_{\sigma\mu} = \langle \psi_\sigma | \psi_\mu \rangle$  e  $E$  é uma matriz quadrada cujos elementos da diagonal são as energias orbitais  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_b$

Os elementos da matriz de Fock dependem dos orbitais que, por sua vez, dependem dos coeficientes  $\mathbf{c}$ . Assim, a equação de Roothaan deve ser resolvida por um processo iterativo que consiste em definir um conjunto de bases e utilizá-lo para calcular os elementos da matriz de Fock, onde uma suposição inicial para a matriz densidade ( $P_{\mu\nu}$ ) é gerada. Com esses elementos resolve-se a equação secular (eq. E.34), obtendo-se um conjunto de energias  $\varepsilon_i$ , que são utilizadas para determinar os coeficientes da equação de Roothaan (eq. E.22). Com esses coeficientes constrói-se uma nova matriz de Fock e repete-se todo o processo até que a convergência seja alcançada, ou seja, até que não se verifiquem alterações nos valores obtidos para as energias  $\varepsilon_i$  e os coeficientes  $\mathbf{c}$ . Esse procedimento é conhecido como auto-consistente (SCF, *Self Consistent Field*). O método SCF, apesar das aproximações, é um método de cálculo rigoroso na medida em que o Hamiltoniano é escrito explicitamente e todas as energias são calculadas.

Para finalizar esta seção, deve-se notar que a energia obtida pelo método Hartree-Fock possui um erro inerente, e este erro foi definido por Löwdin como sendo a inadequada representação dos efeitos de correlação eletrônica. Assim, a energia de correlação é definida como sendo a diferença entre a energia obtida pelo método Hartree-Fock e a energia exata não relativística do sistema. A energia Hartree-Fock pode fornecer cerca de 99% da energia do sistema, no entanto, o resíduo de 1% é de fundamental importância no cálculo de determinadas propriedades. Existem vários métodos que permitem incluir os efeitos de correlação eletrônica, dentre eles pode-se citar: interação de configurações (CI), métodos de multi-configuração (MCSCF), teoria de perturbação de muitos corpos (MBPT), teoria de Funcional de Densidade (DFT), entre outros.

## E.2 Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

### E.2.1 Teorema de Hohenberg-Kohn

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) é um método *ab initio* criado em 1964. A base da DFT encontra-se no trabalho de Hohenberg e Kohn [84] que afirma que a energia eletrônica

do estado fundamental e outras propriedades moleculares são determinadas pela densidade de probabilidade eletrônica  $\rho$ . Desta forma, a energia do estado fundamental  $E_0$  é um funcional de  $\rho$ :

$$E_0 = E_0[\rho_0] \quad (\text{E.36})$$

nessa notação, os colchetes representam a relação funcional.

Esta teoria é uma alternativa aos métodos de correlação eletrônica que dependem do método Hartree-Fock. Sua principal vantagem é o custo computacional inferior em relação aos métodos de correlação baseados no modelo Hartree-Fock.

No trabalho de Hohenberg-Kohn, foram demonstrados teoremas matemáticos, nos quais se fundamenta a DFT. Em linhas gerais temos:

Se  $n$  elétrons movem-se num potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$  gerado pela interação entre esses elétrons e os núcleos, íons ou quaisquer campos externos,

$$v_{ext}(\vec{r}) = - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (\text{E.37})$$

a energia total de um sistema multieletrônico na presença desse potencial externo, pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ :

$$E[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \{v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + F[\rho(\vec{r})]\} \quad (\text{E.38})$$

$F[\rho(\vec{r})]$  é um funcional universal da densidade  $\rho(\vec{r})$  e independe do potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$ .

Se conhecemos a densidade  $\rho_0(\vec{r})$ , então conhecemos o potencial que o gera  $v_{ext}(\vec{r})$  e a energia do estado fundamental  $E_0(\vec{r})$ . Portanto, o valor mínimo de  $E[\rho(\vec{r})]$  é  $E_0$ .

$$E[\rho(\vec{r})] \geq E_0[\rho_0(\vec{r})] \quad (\text{E.39})$$

Este é um resultado que implica que, em princípio, a energia e a densidade do estado fundamental podem ser obtidas através de um processo de minimização variacional sobre a densidade eletrônica de carga  $\rho(\vec{r})$ :

$$\frac{\partial E}{\partial \rho} = 0 \quad (\text{E.40})$$

sendo:

$$\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = N \quad (\text{E.41})$$

ou seja, a variação da densidade de carga não deve alterar o número total de partículas  $N$ .

## E.2.2 O funcional de Kohn-Sham

A prova do teorema de Hohenberg-Kohn não inclui uma representação explícita para o termo  $F[\rho(\vec{r})]$ . Devemos então determinar a forma desse funcional. Kohn-Sham postularam que o funcional  $F[\rho(\vec{r})]$  poderia ser decomposto como a soma das seguintes contribuições:

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \frac{e^2}{2} \int \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{E.42})$$

O primeiro termo está relacionado com a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ . O segundo termo representa a interação coulombiana entre elétrons. O último termo corresponde à energia de *exchange*-correlação.

A expressão geral para o funcional de energia  $E[\rho(\vec{r})]$  ficaria escrito da seguinte maneira:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int d^3\vec{r} V_{ext}\vec{r}\rho(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \int \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{E.43})$$

De acordo com o teorema de Hohenberg-Kohn, o funcional de energia  $E[\rho(\vec{r})]$ , dado pela equação (E.43) é estacionário com respeito a variações na densidade eletrônica de carga, ou seja, está sujeito à condição:

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \int d^3\vec{r}' \delta \rho(\vec{r}') \left[ \frac{T[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}') + \frac{e^2}{2} \int d^3\vec{r}'' \frac{\rho(\vec{r}'')}{|\vec{r}' - \vec{r}''|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right] = 0 \quad (\text{E.44})$$

com a condição:

$$\int \delta \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = 0 \quad (\text{E.45})$$

Se aplicarmos a condição (E.45) à equação (E.44), obtemos:

$$\frac{T[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \lambda \quad (\text{E.46})$$

onde  $\lambda$  é o multiplicador de Lagrange associado à condição de número constante de partículas.

Em geral, é muito difícil resolver a equação (E.46) diretamente em função da densidade eletrônica de carga  $\rho(\vec{r})$ , principalmente devido ao termo de energia cinética  $T[\rho(\vec{r})]$ .

Para contornar esta questão, é usual introduzir orbitais de uma partícula  $\Psi(\vec{r})$ , de modo que o operador de energia cinética pode ser expresso em função de tais estados:

$$T[\rho(\vec{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{occ} \int d^3\vec{r}' \psi_i^*(\vec{r}') \nabla^2 \psi_i(\vec{r}') \quad (\text{E.47})$$

Segue que a solução do problema pode ser encontrada resolvendo um conjunto de equações do tipo Schrödinger para as partículas não interagentes sob a influência de um potencial  $V_{total}(\vec{r})$ , onde:

$$V_{total}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{E.48})$$

e

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{occ} \omega_i |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{E.49})$$

com  $\omega_i$  sendo o número de ocupação do  $i$ -ésimo estado.

A implementação desse método leva, portanto, a um conjunto de equações cuja solução deve ser obtida da maneira usual por um processo de iteração autoconsistente.

Em resumo, o formalismo Kohn-Sham expressa a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  em termos de um conjunto de orbitais não interagentes, permitindo que a energia e a densidade eletrônica do estado fundamental sejam obtidas, desde que exista uma aproximação razoável para a energia de *exchange*-correlação  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . É importante salientar o fato de que não existe uma maneira sistemática para encontrar ou determinar a forma de um funcional de densidade. O caminho mais adequado é obter a solução exata para um sistema de referência e considerar que o sistema de interesse apresenta um comportamento similar.

Comparando as equações de Hartree-Fock com as equações de Kohn-Sham para o método DFT, temos que a diferença entre elas é que o operador de *exchange* é substituído pelo funcional de troca e correlação.

### E.2.3 Os Funcionais de Troca e de Correlação

Como visto, existe um termo no funcional universal da densidade - equação (E.42) - que corresponde à energia de *exchange*-correlação  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ .

A primeira contribuição desse termo fornece a correção para o potencial visto por um elétron devido ao Princípio de Exclusão de Pauli. Ou seja, se um elétron com um dado *spin* encontra-se numa orbital  $\Psi(\vec{r})$ , nenhum outro elétron de mesmo *spin* pode situar-se neste orbital, simplesmente devido à propriedade de anti-simetria das funções de onda que representam os mesmos.

Este fato desempenha papel importante na distribuição dos elétrons e dá origem à interação de *exchange* (troca).

A outra contribuição vem da correção devido ao movimento correlacionado dos elétrons - o movimento de um elétron é sentido pelos demais -, daí o nome de energia de correlação.

Não há uma expressão única e simples para o termo de troca-correlação. Na prática, o que se faz é obter uma expressão adequada para  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ .

Várias são as propostas para a obtenção desse termo. Uma delas é a *Local Density Approximation* (LDA). Nela  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  é obtida assumindo-se que a energia de troca-correlação por elétron num ponto  $\vec{r}$  num gás de elétrons é igual à correspondente energia num gás homogêneo de elétrons que tem a mesma densidade no ponto  $\vec{r}$ .

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) \quad (\text{E.50})$$

A escolha de uma boa aproximação para  $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  é essencial para o sucesso do método. Na aproximação **LDA** as contribuições de troca-correlação são tratadas separadamente:

$$\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \cong \epsilon_x[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{E.51})$$

sendo:

$$\begin{aligned} \epsilon_x[\rho(\vec{r})] &= \int \rho(\vec{r}) \epsilon_x[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \\ \epsilon_c[\rho(\vec{r})] &= \int \rho(\vec{r}) \epsilon_c[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \end{aligned} \quad (\text{E.52})$$

A fórmula para a energia de troca para um gás de elétrons de densidade  $\rho$  é:

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d^3\vec{r} \quad (\text{E.53})$$

Apesar do grande sucesso da **LDA**, suas limitações sugerem muito cuidado quanto à sua aplicação. Para sistemas onde a densidade varia muito lentamente, a **LDA** tende a reproduzir bem o comportamento químico do sistema. No entanto, em sistemas fortemente correlacionados, em que o modelo de partículas independentes deixa de ser válido, a **LDA** é muito imprecisa.

Uma aproximação utilizada para melhorar o modelo **LDA** é considerar um gás de elétrons não uniforme. Um passo nesta direção é fazer a energia de correlação e troca dependente não somente da densidade eletrônica, mas também do gradiente dessa densidade. Tais métodos são conhecidos como *Gradient Corrected* ou *Generalized Gradient Approximation* (GGA):

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r}), \nabla^2 \rho(\vec{r}), \dots] d^3 \vec{r} \quad (\text{E.54})$$

No funcional **GGA**,  $\epsilon[\rho(\vec{r})]$  é expresso como:

$$\epsilon_{xc}^{GGA} \cong \epsilon_x^{GGA} + \epsilon_c^{GGA} \quad (\text{E.55})$$

onde:

$$\begin{aligned} \epsilon_x^{GGA}[\rho(\vec{r})] &= \int \rho(\vec{r}) \epsilon_x^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r}), \nabla^2 \rho(\vec{r}), \dots] d^3 \vec{r} \\ \epsilon_c^{GGA}[\rho(\vec{r})] &= \int \rho(\vec{r}) \epsilon_c^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r}), \nabla^2 \rho(\vec{r}), \dots] d^3 \vec{r} \end{aligned} \quad (\text{E.56})$$

Em comparação com outros funcionais, o funcional **GGA** descreve melhor as transições de energia **s-d**, mas não modifica muito as energias de ionização para os orbitais **4s** e **3d**. Existem várias aproximações baseadas nas **GGA**'s propostas por diferentes autores (Perdew 1985; Perdew Yue 1986; Lee, Yang e Parr 1988; Perdew e Wang 1991), que usam fórmulas empíricas para incluir o gradiente no gás de elétrons.

O funcional **P86** proposto por Perdew descreve o funcional de correlação da seguinte maneira:

$$\epsilon_c^{P86}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] + e^\phi C_c[\rho(\vec{r})] \cdot \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})^{4/3}} \quad (\text{E.57})$$

Mais tarde, Perdew e Wang propuseram o seguinte funcional para o termo de troca (**PW86**):

$$\begin{aligned} \epsilon_x^{PW86}[\rho(\vec{r})] &= \epsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] \cdot (1 + as^2 + bs^4 + cs^6) \\ s &\propto \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho(\vec{r})^{4/3}} \end{aligned} \quad (\text{E.58})$$

em ambas equações (E.57 e E.58)  $\epsilon^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  é a energia gerada pelo funcional na aproximação de densidade local.

Outra expressão simples para o funcional de exchange é a do trabalho de Perdew e Yue em que:

$$\begin{aligned} E_x^{GGA}[\rho(\vec{r})] &= \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right) \int \rho(\vec{r})^{4/3} F(s) d\vec{r} \\ s &= \left| \frac{\nabla\rho(\vec{r})}{(2k_f)\rho(\vec{r})} \right|, \\ k_f &= (3\pi^2\rho(\vec{r}))^{1/3}, \\ F(s) &= (1 + 1.296s^2 + 14s^4 + 0.2s^6)^{1/15}, \end{aligned} \quad (\text{E.59})$$

Em 1988, Becke propos o seguinte funcional de troca (**B88**):

$$\begin{aligned} \epsilon_x^{B88} &= \epsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] \cdot \left\{ 1 + D \frac{X^2}{1 + b\beta \sin^{-1}(x)} \right\} \\ X &\propto \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho(\vec{r})^{4/3}} \\ D &\rightarrow \text{constante} \end{aligned} \quad (\text{E.60})$$

Esse funcional reproduz de maneira mais adequada o comportamento assintótico do funcional de troca.

Como observado por esses exemplos, não existe uma receita única para  $E_{xc}$ . Por exemplo, a notação **BLYP/6 – 31G\*** significa que estamos realizando um cálculo DFT combinando o funcional de troca Becke 1988 e funcional de correlação Lee-Yang-Parr com os orbitais KS expandidos numa base 6 – 31G\*

Dentre as propostas mais recentes para  $E_{xc}$ , encontramos os funcionais híbridos como o **B3LYP**, **B3PW91** e o **B1B95**, os quais misturam, por exemplo, termos da teoria Hartree-Fock com outros termos desenvolvidos para a teoria DFT.

### E.3 Métodos *Ab initio* e Semi-empíricos

São chamados *ab initio* ou não empíricas, as técnicas de Química Quântica onde a determinação da energia e da função de onda de um sistema ocorre por meio de cálculos que não envolvem nenhum dado experimental além das constantes físicas fundamentais. O resultado desse tipo de cálculo não deve ser interpretado como 100% correto. Isso se deve aos cálculos *ab initio* utilizarem-se de um conjunto de aproximações. Por exemplo, a função de onda total é aproximada como um produto anti-simetrizado de funções spin orbital de um elétron. Utilizam-se também um conjunto de funções de base finito e por isso incompleto. Quanto mais próximo do conjunto completo, melhor serão representados os orbitais moleculares e mais precisos serão os cálculos. Por outro lado, o custo computacional cresce de forma considerável com o aumento do conjunto de base. É portanto necessário que as funções de base sejam as mais adequadas, de modo que uma base compacta produza resultados precisos.

À medida em que o número de átomos aumenta em um sistema molecular, também aumenta a complexidade das interações entre seus átomos. Expandimos os orbitais moleculares a partir de um conjunto de funções de base sendo necessários apenas alguns grupos de átomos para que o cálculo se torne extremamente dispendioso do ponto de vista computacional. Isso torna certos cálculos impraticáveis e gera a necessidade de outras maneiras de se calcular certas propriedades.

Com o objetivo de tornar esses cálculo mais rápidos e eficientes do ponto de vista computa-

cional, algumas vezes torna-se necessário reduzir o número de elétrons ou de integrais a serem calculados. Por exemplo, podemos reduzir o número de elétrons **congelando**  $n_C$  elétrons pertencentes aos orbitais moleculares  $\sigma$  em caroços fixos de carga  $z_A = Z_A - n_C$  e/ou aproximando várias integrais ou alguns grupos de integrais. Para compensar os possíveis erros gerados por essas aproximações, os denominados **Métodos Semi-empíricos** utilizam-se de valores experimentais para corrigir o valor das integrais que ainda serão consideradas no cálculo. Com essas e outras aproximações chegamos a um desempenho computacional proporcional ao quadrado do número de funções de base utilizadas.

Dentre os vários métodos semi-empíricos podemos citar: Hückel Simples, Hückel Estendido, CNDO, INDO, MINDO/3, MNDO, AM1 e PM3.

### E.3.1 Métodos Hückel Simples e Hückel Estendido

#### Método Hückel Simples

Uma característica comum entre os métodos semi-empíricos é que, para efeito de cálculo, somente os elétrons de valência são considerados. Esse é o caso dos primeiros métodos desenvolvidos os quais levam em conta somente os elétrons  $\pi$ . Esses métodos foram desenvolvidos para moléculas orgânicas conjugadas planares. Eles partem do princípio que para esses sistemas planares a interação entre os orbitais  $\sigma$  e  $\pi$  é muito fraca devido às diferenças em suas simetrias. Além disso, considera-se que somente os elétrons pertencentes aos orbitais  $\pi$  são importantes para os processos de condução.

Nesse método, todas as integrais de dois elétrons são negligenciadas e entre as de um elétron somente as integrais de primeiros vizinhos são calculadas. No operador hamiltoniano de Fock (E.33) o termo  $H_{\sigma\mu}$  é reescrito como:

$$\begin{aligned} H_{\sigma\mu} &= \langle \phi_\sigma | H_{eff} | \phi_\mu \rangle = \alpha \quad \text{se } \sigma = \mu \\ H_{\sigma\mu} &= \langle \phi_\sigma | H_{eff} | \phi_\mu \rangle = \beta \quad \text{se } \sigma = \mu \pm 1 \\ H_{\sigma\mu} &= \langle \phi_\sigma | H_{eff} | \phi_\mu \rangle = 0 \quad \text{para os demais casos} \end{aligned} \tag{E.61}$$

As integrais de *overlap* serão nulas com exceção dos casos em que  $\sigma = \mu$ . Neste método as interações entre todos os elétrons  $\pi$  entre carbonos ligados têm o mesmo peso. O Método

Huckel Simples teve grande sucesso devido à sua simplicidade. Como o termo de interação elétron-elétron é negligenciado, esse método permite a solução analítica com bons resultados para os compostos a que foi proposto. Além de moléculas conjugadas planares (como o butadieno, benzeno, trans-poliacetileno), esse método foi utilizado para o caso de moléculas que não apresentavam somente átomos de carbono em sua constituição, como a piridina e o pirrol.

### Método Hückel Estendido

Em 1950, Mulliken [85], Wolfsberg e Helmholtz [86] sugerem uma parametrização simples que possibilitou o cálculo para sistemas considerando os orbitais moleculares  $\sigma$ . Em 1963, Hoffmann [87, 88] introduziu outras aproximações no Método Hückel e utilizou-a com sucesso para um número considerável de compostos saturados e moléculas orgânicas não planares. Esse ficou conhecido como Método Hückel Estendido.

O Método Hückel Estendido (EH) calcula todas as integrais de *overlap* para os orbitais de valência:

$$S_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}(\vec{r})\varphi_{\nu}(\vec{r})d\nu \neq \delta_{\mu\nu} \quad (\text{E.62})$$

Os elementos da matriz diagonal do operador de um elétron são utilizados como parâmetros empíricos. Essa aproximação também negligencia nos termos da diagonal a influência do campo médio gerado pelos elétrons. Assim sendo,

$$h_{\mu\mu} = \int \varphi_{\mu}(\vec{r})h^{in}(\vec{r})\varphi_{\mu}(\vec{r})d\nu = \alpha_{\mu}. \quad (\text{E.63})$$

Para os termos do operador de um elétron fóra da diagonal os *overlaps* são calculados a partir das densidades de um centro:

$$\varphi_{\mu}(\vec{r})\varphi_{\nu}(\vec{r}) = \frac{1}{2}S_{\mu\nu}[\varphi_{\mu}^2(\vec{r}) + \varphi_{\nu}^2(\vec{r})]. \quad (\text{E.64})$$

e

$$\begin{aligned} h_{\mu\nu} &= \int \varphi_{\mu}(\vec{r}) h^{in}(\vec{r}) \varphi_{\nu}(\vec{r}) dv \\ &= \beta_{\mu\nu} = \frac{1}{2} S_{\mu\nu} [\alpha_{\mu} + \alpha_{\nu}] \end{aligned} \quad (\text{E.65})$$

Wolfsberg e Helmholtz [86] propuseram uma modificação na equação E.64 introduzindo uma constante  $\mathbf{K}$ , tal como mostrado na equação E.66:

$$\varphi_{\mu}(\vec{r}) \varphi_{\nu}(\vec{r}) = \frac{1}{2} K S_{\mu\nu} [\varphi_{\mu}^2(\vec{r}) + \varphi_{\nu}^2(\vec{r})].. \quad (\text{E.66})$$

Foi demonstrado por Hoffmann [87, 88] que o valor dessa correção seria 1.75 de maneira a reproduzir valores satisfatórios para o comprimento de ligação **C-H** para o caso do metano. Como consequência, os valores dos elementos fóra da diagonal seriam calculados da seguinte forma:

$$\begin{aligned} h_{\mu\nu} &= \int \varphi_{\mu}(\vec{r}) h(\vec{r}) \varphi_{\nu}(\vec{r}) dv \\ &= \beta_{\mu\nu} = \frac{1}{2} K S_{\mu\nu} [\alpha_{\mu} + \alpha_{\nu}] \end{aligned} \quad (\text{E.67})$$

Desde que esse método não distingue as interações elétron-elétron das atrações elétron-núcleo, devido ao seu cálculo global dos elementos da matriz, a energia molecular total é aproximadamente uma soma das energias dos orbitais:

$$E = \sum_j^{occ} 2\varepsilon_j \quad (\text{E.68})$$

Quando dizemos que o valor da energia total é igual ao valor dado pela equação E.68, estamos assumindo que, nesse caso, o valor das repulsões nucleares são balanceados pelas interações Coulombianas e de *Exchange* entre os núcleos:

$$\begin{aligned} \sum_i^v \sum_j^v 2J_{ij} - K_{ij} &= \sum_i^v \sum_j^v 2 \int d\mathbf{r} \phi_i(\vec{r}) J_j(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) - \int d\mathbf{r} \phi_i(\vec{r}) K_j(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \\ &= \sum_A \sum_{B < A} |\vec{R}_A - \vec{R}_B|^{-1} \end{aligned} \quad (\text{E.69})$$

A última equação indica que o método EH negligencia a diferença entre as interações elétron-elétron, núcleo-núcleo e elétron-núcleo. Essas quantidades têm sinais opostos e compensam umas as outras numa distância infinita. Com a introdução explícita do termo de recobrimento esse método melhorou a descrição da topologia dos orbitais. Essa também passou a ser uma técnica muito boa para a obtenção da geometria de equilíbrio de certos compostos e das diferenças de energia entre conformeros. Por outro lado, os comprimentos de ligação e momentos de dipolo não são bem descritos por esse método e as densidades de carga são geralmente superestimadas.

### E.3.2 Métodos AM1 e PM3

Do operador hamiltoniano dado pela equação (E.33) as partes mais difíceis de serem calculadas seriam as integrais de repulsão entre os elétrons. Uma segunda categoria de métodos semi-empíricos procura incluir os termos de repulsão de dois elétrons, além dos termos de um elétron.

Uma primeira aproximação do hamiltoniano para simplificar os cálculos, seria desconsiderar as integrais de overlap durante o cálculo (Zero Differential Overlap Approximation):

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \quad (\text{E.70})$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\mu|\lambda\lambda)\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma}. \quad (\text{E.71})$$

Sendo assim, a integral de dois centros se torna apenas a integral de repulsão coulombiana de um elétron descrito pela densidade de probabilidade  $\phi_\mu^2$  e outro elétron descrito pela densidade de probabilidade  $\phi_\lambda^2$ . Assim, a equação (E.32) é simplificada para:

$$\sum_{\nu} \mathfrak{S}_{\mu\nu} c_{\nu i} = \varepsilon_i c_{\mu i}, \quad (\text{E.72})$$

e os elementos da matriz de Fock assumem a forma:

$$\begin{aligned} \mathfrak{S}_{\mu\mu} &= H_{\mu\mu} - \frac{1}{2}P_{\mu\mu}(\mu\mu|\mu\nu) + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda}(\mu\mu|\lambda\lambda) \\ \mathfrak{S}_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}(\mu\mu|\nu\nu) \quad \mu \neq \nu \end{aligned} \quad (\text{E.73})$$

O método semi-empírico CNDO (Complet Neglect of Differential Overlap) considera a aproximação ZDO. Entretanto, as integrais de  $(\mu\mu|\lambda\lambda)$ , onde  $\phi_\mu$  pertence a um átomo **A** e  $\phi_\lambda$  a um átomos **B**, são iguais a  $\gamma_{AB}$ . Ou seja, as integrais de dois centros dependem somente da natureza dos átomos A e B.  $\gamma_{AB}$  é a medida da repulsão eletrostática entre elétrons no átomo A e no átomo B. Para distâncias interatômicas ( $r_{AB}$ ) muito grandes  $\gamma_{AB} = 1/r_{AB}$ :

Temos ainda:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \gamma_{AB}\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma}. \quad (\text{E.74})$$

Com base nessas aproximações, o operador de Fock é reescrito para os termos da diagonal e fora como:

$$\mathfrak{S}_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2}P_{\mu\mu}\gamma_{AA} + \sum_B P_{BB}\gamma_{AB} \quad (\text{E.75})$$

$\varphi_\mu$  em A

$$\mathfrak{S}_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}\gamma_{AB} \quad (\text{E.76})$$

$\varphi_\mu$  em A

$\varphi_\nu$  em B

O termo de um corpo  $H_{\mu\mu}$  é separado em duas partes:

$$H_{\mu\mu} = \langle \varphi_\mu | \frac{-1}{2}\nabla^2 - V_A | \varphi_\mu \rangle - \sum_{B \neq A} \langle \varphi_\mu | V_B | \varphi_\mu \rangle, \quad (\text{E.77})$$

$U_{\mu\mu}$  é a energia do orbital  $\psi_\mu$  gerada pelo próprio núcleo a que este pertence. O segundo termo de (E.77) corresponde a interação de algum elétron de valência do átomo A com outros núcleos.

O termo  $H_{\mu\nu}$  corresponde aos dois orbitais atômicos  $\psi_\mu$  e  $\psi_\nu$  no mesmo átomo A, então  $H_{\mu\nu}$  pode também ser separado em duas partes:

$$H_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} - \sum_{B \neq A} \langle \varphi_\mu | V_B | \varphi_\nu \rangle, \quad (\text{E.78})$$

onde novamente  $U_{\mu\nu}$  é a matriz de um centro. Como consideramos as funções  $\psi_\mu$  e  $\psi_\nu$  como funções do tipo s, p, d, ...,  $U_{\mu\nu}$  é nula por simetria. O restante do termo  $H_{\mu\nu}$  será substituído por um termo empírico  $\beta_{AB}^0$  proporcional à integrais de overlap:

$$H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu}. \quad (\text{E.79})$$

Num segundo nível de aproximação, não são mais negligenciados o termo E.74, bem como as integrais de troca de um centro para elétrons localizados em orbitais diferentes.

Num terceiro nível de aproximação para a teoria de orbitais moleculares, despreza-se somente a sobreposição dos orbitais localizados em átomos diferentes. Em outras palavras, além das integrais de repulsão elétron-elétron consideradas até o momento, também são incluídas as

integrais  $(\mu\lambda|\nu\sigma)$ , onde cada par de orbitais está localizado no mesmo átomo, de modo que os elementos da matriz de Fock são escritos como:

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\mu} &= H_{\mu\mu} + \sum_{\sigma}^A P_{\sigma\sigma}(\mu\mu|\sigma\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\mu\sigma) + \sum_B \sum_{\lambda\sigma}^B P_{\lambda\sigma}(\mu\mu|\lambda\sigma) & (E.80) \\
 F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu} + \frac{3}{2}P_{\mu\nu}(\mu\nu|\mu\nu) - \frac{1}{2} \sum_B \sum_{\lambda\sigma}^B P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) & \phi_{\mu}, \phi_{\nu} \in A \\
 F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda}^A \sum_{\sigma}^B P_{\lambda\sigma}(\mu\lambda|\nu\sigma) & \phi_{\mu} \in A, \phi_{\nu} \in B
 \end{aligned}$$

Esse tratamento é denominado NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*). O método MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*) [89], baseia-se na aproximação NNDO para as integrais  $(\nu\lambda|\mu\sigma)$ . Com relação aos termos de repulsão entre caroços atômicos ( $V_{NN}$ ), temos esse termo substituído por um termo de repulsão caroço-caroço do tipo:

$$V_{NN} = V_{CC} = \sum_A \sum_{B>A} \frac{C_A C_B}{R_{AB}} \quad (E.81)$$

com  $C$ =carga do caroço = átomos - elétrons de caroço

No MNDO, esse termo é reescrito como:

$$E_N = Z_A Z_B (s_A s_A | s_B s_B) \times [1 + e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}}]. \quad (E.82)$$

onde  $s_A$  e  $s_B$  são as orbitais  $s$  centradas nos átomos  $A$  e  $B$ .

O método MNDO falha na descrição das ligações hidrogênio e superestima a repulsão entre átomos não ligados. O método AM1 (Austin Model 1) [90] é um aperfeiçoamento do MNDO onde a função que descreve a repulsão entre caroços atômicos é alterada e novos parâmetros são introduzidos:

$$\begin{aligned}
E_N = & Z_A Z_B (s_A s_A | s_B s_B) \times [1 + e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}}] + \\
& + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \times \left\{ \sum_k a_{kA} e^{[-b_{kA}(R_{AB} - c_{kA})^2]} \right\} + \\
& + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \times \left\{ \sum_k a_{kB} e^{[-b_{kB}(R_{AB} - c_{kB})^2]} \right\}.
\end{aligned} \tag{E.83}$$

O método PM3 (Parametric Method 3) [91] é uma reparametrização do AM1. Nele os parâmetros utilizados foram obtidos de um número maior e representativo de dados experimentais.

Deve-se tomar cuidado ao se escolher o método de cálculo utilizado no estudo de determinado composto. Cada método possui suas particularidades e devemos analisar qual método é mais indicado para o conjunto de moléculas em questão e às propriedades moleculares nas quais estamos interessados.

Nesse trabalho de tese utilizaram-se vários métodos de química quântica. No processo de otimização das geometrias utilizou-se o método semi-empírico PM3. Este método foi escolhido devido ao fato de apresentar bons resultados de geometria e calor de formação para compostos formados por átomos de carbono. Além disso, o grande número de átomos nessas moléculas descartou a possibilidade de um cálculo de otimização de geometria via métodos *ab initio*. Para o cálculo da estrutura eletrônica utilizaram-se tanto métodos baseados na Teoria Hartree-Fock como na Teoria do Funcional de Densidade. Com o método Hückel Estendido calculamos a estrutura de bandas das moléculas. Apesar desse método não levar em conta a interação Coulombiana, ele é sensível às distorções geométricas e a efeitos de mistura entre os orbitais  $\sigma$  e  $\pi$ . Com o funcional BLYP na base 6-31G, calculamos a densidade de estados e os orbitais das macromoléculas. Além de considerar a interação Coulombiana, esse método leva em conta os efeitos de correlação eletrônica.