

Elton José Gomes dos Santos

**Nanotubos de carbono substitucionados com
monômeros e dímeros de titânio: uma
aproximação de primeiros princípios**

Fortaleza – CE

Agosto / 2006

Elton José Gomes dos Santos

Nanotubos de carbono substitucionados com monômeros e dímeros de titânio: uma aproximação de primeiros princípios

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Josué Mendes Filho

Co-orientador:

Profa. Dra. Solange Binotto Fagan

MESTRADO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CENTRO DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Fortaleza – CE

Agosto / 2006

Dissertação de Mestrado sob o título *Nanotubos de carbono substitucionados com monômeros e dímeros de titânio: uma aproximação de primeiros princípios*, defendida por Elton José Gomes dos Santos e aprovada em 17 de Agosto de 2006, em Fortaleza, Ceará, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Josué Mendes Filho
Departamento de Física - UFC
Orientador

Profa. Dra. Solange Binotto Fagan
Centro de Ciências Naturais e Tecnológicas - UNIFRA
Co-Orientadora

Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho
Departamento de Física - Universidade Federal do
Ceará

Dedico afetosamente este trabalho a Deus, à Nossa Senhora de Fátima e aos meus pais, Seu Gomes e Dona Leticie, a quem tudo devo.

Elton José Gomes dos Santos

Agradecimentos

O trabalho apresentado nesta dissertação é o resultado de dois anos de pesquisa no grupo de Espalhamento de Luz, concomitantemente no Laboratório de Simulação Computacional Oreste Pila. Durante este período, eu tive o prazer de conhecer, encontrar e trabalhar com muitas pessoas que direta, ou indiretamente, contribuíram para compilação desta dissertação. Gostaria aqui de estabelecer os meus mais sinceros agradecimentos.

Primeiro, eu gostaria de agradecer ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Josué Mendes Filho. Josué, agradeço muito à você pela confiança, apoio, amizade e honestidade que me foi dada, desde o primeiro momento que nos conhecemos. Sou muito grato pela liberdade para perseguir, buscar e encontrar os bens maiores que movem um pesquisador: a disciplina e a inteligência. Mostrar nas muitas conversas sobre ciência, vida, fé, política que tivemos, que os maiores problemas que o mundo possui não estão na Física, mas sim dentro de cada um de nós. *"Somos um poço de existencialismo que não sabe dizer obrigado a quem mais nos estende a mão, e viver e morrer por uma realidade que não nos quer, de fato, vivos, mas sim em um grande equilíbrio térmico com a mãe Natureza..."*. O meu mais sincero obrigado.

À Profa. Dra. Solange Binotto Fagan, pela amizade, pela paciência, pela co-orientação, pela hospitalidade e pela oportunidade de conhecer pessoas muito especiais e queridas no meu estágio em Santa Maria-RS. E por, também, nunca desistir *"...daquele cearense teimoso que só faz as coisas da cabeça dele ..."*. Meu muito obrigado, a senhora merece.

Ao Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho, também pela paciência, amizade e, acima de tudo, pela motivação e inspiração no trabalho, que muito contribuíram para a minha formação como físico e pessoa. Ensinando-me que não existe sonho a ser realizado, mas um plano a ser executado e cumprido. O começo de todas coisas está onde justamente elas terminam, só que nunca são ditas para nós. Temos que entrar na *floresta* para sentir e tocar nós mesmos o que há por vir. A missão esta apenas começando, então: *"Welcome to the Jungle!"* Meu muito obrigado.

A todos os colegas e amigos Bartolomeu, Hermínio, José Alvez, Adelmo, Ricardo Oliveira, Gilberto, Marcelo, Erivelton, Luciana Magalhães, Roberto que muito contribuíram com amizade e apoio. Em especial ao Bedê pelas inúmeras discursões e conversas sobre o entendimento de muitos tópicos em estado sólido, o que me vez enxergar que para todo problema existe uma simetria adequada basta que estejamos dispostos a vê-la, e sobre a nossa vida de *"artista"*, sendo alunos de pós-graduação. Agradeço muito pelas experiências trocadas e aprendidas. Obrigado à todos.

Ao Prof. Dr. David Lima Azevedo e a Profa. Dra. Silvete Coradi Guerini, pelas muitas explicações sobre o andamento dos cálculos, pela amizade e pelo apoio. Obrigado.

Ao Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire pela amizade e pelo suporte nos momentos mais difíceis na iniciação científica, que muito contribuíram para que pudesse

chegar até aqui. Muito obrigado.

Ao grupo da química, nas pessoas da Rafaella, Johnny Peter e Danilo. Vocês foram muito importantes na caminhada. Obrigado.

Aos amigos em Santa Maria, Elias Da Cas, Cristian Mergen, Jefferson Fritsch, Jessé, Mateus-Cabeludo, Sandro. Obrigado pela hospitalidade e amizade, tenho orgulho de ter feito amigos no Rio Grande do Sul.

A todos os funcionários, em especial ao Elias, Vera, Creuzinha e a Dna. Luíza, as secretárias da Pós-Graduação, Rejane e Ana Cleide, e a todos Professores do Departamento de Física que tem valorosa participação no meu aprendizado. Obrigado à todos.

Ao CNPq pelo apoio financeiro durante toda a minha formação.

Aos CENAPAD-SP e CENAPAD-RJ pela configuração do espaço disponível para a realização dos cálculos e pelo suporte técnico. Obrigado.

À minha família que sempre acreditou e apostou no meu sucesso, não medindo esforços para que os objetivos fossem alcançados e superados. Pela valiosa visão do mundo, pelo amor, pelo carinho e pela fé, em querer ser, o que nós somos nos sonhos. *"...Quando eu era menino na casa de meu pai, tenro e filho único de minha mãe, ele me ensinava, e me dizia: Retenha as minhas palavras de todo o coração; guarda os meus mandamentos, e vive. Adquire a sabedoria, adquire a compreensão; não te esqueças das palavras da minha boca, nem delas te apartes. Não desampares a sabedoria, e ela te protegerá; ama-a, e ela te guardará. ...Quando andares, não se embaraçarão os teus passos; quando correres, não tropeçarás. Apega-te à instrução, e não a largues; guarda-a pois ela é a tua vida."* (Provérbios 4:3-6, 12-13) Meu sincero e eterno obrigado. Eu devo tudo à vocês.

À Cibely e família, pela dura e longa caminhada juntos, e por me mostrar que poderíamos crescer nas dificuldades. Muito obrigado.

Àquela pessoa que me fez enxergar o que há muito tempo havia perdido, o que os olhos ofuscados pelo brilho não conseguiam mais ver, e o que esse bom coração não sentia mais. Ao meu amor Aline. Obrigado pela paciência, compreensão, honestidade, respeito e pela amizade. *"O amor, está naquilo que acreditamos e fazemos juntos sem ao menos imaginar no que pode dar. Não existe amor impossível. Não se deixe intimidar pelo silêncio, pela indiferença, ou pela rejeição. Sabe-se que - atrás da máscara de gelo que as pessoas usam - existe um coração de fogo. Por isso sempre devemos arriscar mais que os outros. Buscar incessantemente o amor de alguém - mesmo que isto signifique escutar muitas vezes a palavra "não", voltar para casa derrotado, sentir-se rejeitado em corpo e alma. Não se deixe assustar quando busca o que precisa. Sem amor, eu não sou nada. Em você descobri "casa grande" e "fortaleza", em você quero habitar até não mais existir"*.

À todas estas pessoas que nos honraram com sua amizade e confiança, e que dedicaram parte do seu precioso tempo, para apoiar o trabalho desenvolvido nesta dissertação, os nossos mais sinceros agradecimentos.

”Entramos na sala da mansão e está escuro. Completamente escuro. Caminhamos com cuidado, esbarrando na mobília, mas gradualmente aprendemos a posição de cada móvel.

Finalmente, depois de seis meses de exploração, você encontra o interruptor da luz, acende as lâmpadas e tudo é iluminado. Você pode ver exatamente onde está. Então avança para o aposento seguinte e passa outros seis meses no escuro. Assim cada um desses períodos de iluminação, embora às vezes sejam momentâneos, às vezes durem um período de um dia ou dois, representam o clímax dos esforços e não poderiam existir sem os muitos meses de tropeços na escuridão que os antecedem” **Sir Andrew John Wiles**

”I am never content until I have constructed a mechanical model of what I am studying. If I succeed in making one, I understand; otherwise I do not.

. . . When you measure what you are speaking about and express it in numbers, you know something about it, but when you cannot express it in numbers your knowledge about it is of a meagre and unsatisfactory kind.”

Lord Kelvin

”O que nós fazemos nunca é compreendido, mas é só elogiado ou condenado”

Friedrich Wilhelm Nietzsche

RESUMO

Neste trabalho estudamos, através de abordagen de primeiros princípios, algumas formas de obtermos monômeros e dímeros de Ti substitucionados em nanotubos de carbono metálicos ou semicondutores. Apresentamos possíveis rotas substitucionais para as impurezas se agregarem à superfície dos nanotubos, observando a relação entre o número de vacâncias sobre as paredes e a quantidade de impurezas metálicas colocadas em cada sítio. Encontramos que essa forma sistemática de realizarmos a dopagem gera mudanças pronunciáveis sobre as principais propriedades eletrônicas e estruturais dos tubos. Desde modo, é possível a confecção de complexos metais-ligantes, dependendo como os defeitos nos tubos são produzidos e de que forma os metais estabelecem a sua configuração mais estável sobre a lamela. Podendo servir de centro reativo para agregação de novas estruturas sobre os titânios e a formação de estruturas híbridas, tão em evidência nos mais amplos cenários da funcionalização. Os cálculos de energia total com polarização de *spin* foram realizados com o programa *SIESTA- Spanish Initiative for Eletronic Simulations with Thousands of Atoms*, que consiste hoje no *estado da arte* em termos de cálculos computacionais *ab initio* para orbitais em base numérica que escalonam linearmente com o tamanho do sistema. O que possibilita à obtenção de resultados tão bons quanto aos melhores cálculos em ondas planas, só que de forma mais rápida e barata computacionalmente. Um detalhado estudo da estrutura eletrônica de bandas, da densidade de estados, do *contour plot* da densidade de carga localizada sobre cada nível do sistema, da população de Mulliken e da configuração geométrica mais estável que o sistema alcançou é realizado.

ABSTRACT

In this work we have studied, through *ab initio* approaches, some ways to obtain titanium monomers and dimers substitutioned on metallic or semiconducting carbon nanotubes. We show the most possible substitutional routes for impurity aggregation in the nanotube surface, seen the closed relation between the vacancy number upon the carbon wall and the impurity metallic concentration put in each site. We find this systematic doping way produce many pronounced changes upon the main electronic and structural tube properties. Where it is now possible to produce metal-ligante complex, depending on the tube defects production and the most stable geometric configuration of the metallic impurities on the tube carbon lamela. It might be utilized as an aggregation reactive center for new structures at the titanium atoms and the hibrid structure formation, so evidence in many functionalization plays. The spin polarization energy total calculations were performed with the *SIESTA* code - *Spanish Initiative for Eletronic Simulations with Thousands of Atoms*, what it today consist in the *art state* inside the *ab initio* calculations for algorithm that has a order-N materials simulation. The results can be obtained in easier way than the plane wave calculation because the cheap computational price and the high velocity. In addition, a serious electronic study is made on electronic band structure, density os states, localized charge density contour plot in every level, the Mulliken population and the most stable geometric configuration of these systems.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1	INTRODUÇÃO	p. 18
2	NANOTUBOS DE CARBONO E AS SUAS PROPRIEDADES	p. 24
2.1	As muitas formas do carbono	p. 24
2.1.1	Diamante	p. 28
2.1.2	Grafite	p. 28
2.1.3	Fulerenos	p. 29
2.2	Nanotubos de Carbono	p. 30
2.2.1	Estrutura geométrica dos nanotubos	p. 30
2.2.2	Estrutura eletrônica dos SWCNTs	p. 33
3	NANOTUBOS DE CARBONO SUBSTITUCIONADOS COM MONÔMEROS E DÍMEROS DE TITÂNIO	p. 37
3.1	Introdução	p. 37
3.2	Dopagem tipo $1V \rightarrow 1Ti$ em nanotubos de carbono	p. 40
3.2.1	Propriedades Estruturais	p. 40
3.2.2	Propriedades Eletrônicas	p. 44
3.3	Dopagem tipo $2V \rightarrow 1Ti$ sobre nanotubos de carbono	p. 51
3.3.1	Propriedades Estruturais	p. 51
3.3.2	Propriedades Eletrônicas	p. 54
3.4	Dopagem tipo $2V \rightarrow 2Ti$ sobre nanotubos de carbono	p. 60
3.4.1	Propriedades Estruturais	p. 60
3.4.2	Propriedades Eletrônicas	p. 64

4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	p. 77
Apêndice A – Teoria do Funcional da Densidade	p. 79
Referências	p. 84

Lista de Figuras

- 1 Ilustração das diferentes maneiras de dopagem dos nanotubos. (a) Intercalação de átomos de Li (pontos vermelhos) em um feixe de nanotubos metálicos (10,10) com uma visão da superfície de densidade de carga. (b) Dopagem substitucional por nitrogênio (ponto azul) em um nanotubo (10,10). (c) Junção *p-n* formada pela incorporação de agregados de $C_{48}N_{12}$ (do lado direito) e $C_{48}B_{12}$ (do lado esquerdo) no interior de um nanotubo semicondutor (17,0) (d) Átomos de ferro preenchendo a região interna do tubo (9,0). (e) Adsorção sobre um tubo (10,0) por uma molécula orgânica DDQ, com um corte na densidade de elétrons que estão localizados na banda de condução e que cruzam o nível de Fermi. (as cores vermelho, amarelo, verde e azul sobre o corte na superfície, vão da mais alta densidade eletrônica até a mais baixa) (f) Funcionalização covalente em um sítio da superfície do tubo (6,6) por um grupo COOH p. 20
- 2 Alguns tipos de funcionalização não-covalente (a) e covalente (b) sobre os nanotubos e as suas várias utilidades como agentes orgânicos. p. 21
- 3 As propriedades de um sistema quântico podem ser calculadas de forma mais difícil resolvendo a equação de Schrödinger SE (do lado esquerdo da figura). Uma maneira mais tratável, formalmente equivalente, é resolver as equações de Kohn-Sahm KS (parte direita da figura). Entretanto, o funcional exato de troca e correlação $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ não é conhecido. Muitas aproximações, tal como LDA, GGA, meta-GGA, funcionais híbridos, , necessitam ser usadas para a resolução das equações KS e para inferir exatidão nos cálculos. p. 22
- 4 Formação de quatro orbitais híbridos sp^3 pela combinação de um orbital atômico *s* com três orbitais *p*. Cada orbital sp^3 tem dois lóbulos, um maior que o outro. Os quatro maiores lóbulos estão orientados em direções aos cantos de um tetraedro de ângulos de 109.5° p. 25
- 5 Formação dos orbitais híbridos sp^2 pela combinação de um orbital atômico *s* e dois orbitais *p*. Os três orbitais híbridos ficam no mesmo plano em um ângulo de 120° entre eles. Um orbital não-hibridizado p_z permanece orientado de 90° em relação ao plano dos orbitais sp^2 p. 26
- 6 A combinação de um orbital atômico *s* e um *p* resulta em dois orbitais híbridos sp orientados de 180° . Dois orbitais não hibridizados *p* permanecem e estão formando 90° com os orbitais sp p. 27
- 7 Orbitais híbridos podem realizar um *overlap* frontal, dando origem a uma ligação σ , ou realizar um *overlap* lateral, formando uma ligação π p. 28

8	Estrutura atômica do diamante com uma átomo de hidrogênio (átomo escuro) sobre a sua superfície.	p. 29
9	Estrutura atômica do grafite mostrando as configurações dos planos ABABA..., e os parâmetros estruturais.	p. 29
10	Estrutura atômica do fulereno funcionalizado ($C_{60}F_{15}(C_6H_5)_3$) do lado esquerdo, e a sua correspondente densidade eletrônica do lado direito. .	p. 30
11	Folha de grafeno (a) sendo enrolada em uma direção arbitrária (b) para observarmos a dobra da folha ao longo do eixo do tubo (c).	p. 31
12	Grafeno sendo enrolado de forma a deixar uma ponta de folha sobre a superfície da estrutura, o que gera um <i>nanoscroll</i> . Em (a) e (b) é mostrado como as pontas podem ser arrumadas e em (c) o produto final.	p. 32
13	Folha de grafite sendo enrolada em uma direção específica para o surgimento do nanotubo quiral (6,3). Os vetores \mathbf{R}_1 e \mathbf{R}_2 são os vetores unitários da rede.	p. 33
14	Possibilidades de tubos possíveis de serem obtidos quando ocorre a dobra na folha de grafeno. Os vetores primitivos da rede \mathbf{R}_1 e \mathbf{R}_2 são mostrados e o tubo (0,0) está marcando em cinza como à origem das células. . . .	p. 34
15	Exemplo de nanotubos aquirais <i>zigzag</i> (<i>sawtooth</i>) e <i>armchair</i> (<i>serpentina</i>). Os átomos marcados em cinza formam o mais direto caminho ao longo das ligações C-C em torno do tubo. A forma deste caminho dar estas estruturas seus familiares nomes. Estes dois exemplos podem ser fechados com um hemisfério de C_{60} sobre as extremidades.	p. 35
16	Imagens de STM para nanotubos metálicos sobre um substrato de Au(111), caracterizando a metalicidade desses tubos e as suas propriedades atômicas.	p. 35
17	Estrutura de bandas para o tubo (5,5) calculado com o método DFT para a estrutura eletrônica.	p. 36
18	Estrutura atômica dos SWCNTs mostradas pela primeira vez por Lieber <i>et al.</i> (a) mostra a imagem de corrente constante de um isolado SWCNTs sobre uma superfície de Au(111) registrado com uma voltagem de 300 mV e uma corrente de tunelamento de 150 pA. A seta sólida mais escura orienta o eixo do tubo e as linhas tracejadas determinam o <i>zigzag</i> dos átomos. Em (b), a condutância normalizada, calculada e medida, $I - V$ (<i>inset</i>) a partir dos símbolos (•, ■, ▲, ◆) mostrados em (a). (c) Mostra o <i>plot</i> do <i>gap</i> de energia com o diâmetro dos nanotubos.	p. 36
19	Estrutura atômica da supercélula do nanotubo de carbono (5,5) substituído com um átomo de Ti, nas geometrias <i>outward</i> - (a)/(b) - e <i>inward</i> - (c)/(d) - respectivamente. Sendo os átomos C1, C2 e C3 os correspondentes primeiros vizinhos do átomo Ti.	p. 41
20	Estruturas atômicas das supercélulas do nanotubo de carbono substituído com um átomo de Ti para o tubo (8,0) com 64 átomos, nas geometrias <i>outward</i> - (a)/(b) - e <i>inward</i> - (c)/(d) - respectivamente. Sendo os átomos C1, C2 e C3 os correspondentes primeiros vizinhos do átomo Ti.	p. 41

21	Estrutura de bandas para os tubos (5,5) e (8,0) nas geometrias <i>outward</i> e <i>inward</i> , em LDA. As linhas tracejadas representam o nível de Fermi, as letras (a), (b), (c) e (d) estão marcando os níveis de energia que serão plotados em correspondência com a densidade de estados localizada (LDOS) (Figura 23 e Figura 24) restrita ao ponto Γ	p. 45
22	Densidade de estados projetada no átomo de Ti sobre os estados $l=0$ e $l=2$ nas geometrias <i>outward</i> e <i>inward</i> nos tubos (5,5) e (8,0). A coordenada z corresponde ao eixo do tubo enquanto que x e y referem-se aos eixos da região circunferencial. A linha vertical tracejada corresponde ao nível de Fermi.	p. 47
23	Densidade localizada de estados para os níveis marcados na estrutura de bandas do tubo (5,5) (Figura 21), respectivamente na mesma ordem que os <i>plots</i> são arranjados. As superfícies de isodensidade tomam um valor máximo de $0.00009 e^-/\text{Å}^3$	p. 49
24	Densidade localizada de estados para os níveis marcados na estrutura de bandas do tubo (8,0) (Figura 21), respectivamente na mesma ordem que os <i>plots</i> são arranjados. As superfícies de isodensidade de carga tomam um valor máximo de $0.00009 e^-/\text{Å}^3$	p. 50
25	Visão geométrica da molécula de porfirina (a) contendo um átomo de Fe (vermelho) no seu centro, com os correspondentes dois H (branco) do lado do Fe, em volta pelos quatros átomos de N (azul) do defeito. As ligações de carbono são saturadas com H. Os nanotubos (5,5) (b) e (8,0) (c) aparecem com os átomos de carbono que delimitando o defeito de cor azul.	p. 51
26	Estrutura atômica da supercélula do nanotubo de carbono (5,5) com um defeito tipo porfirina sobre a superfície, substitucionado com um átomo de Ti, nas geometrias <i>outward</i> - (a)/(b) - e <i>inward</i> - (c)/(d) - respectivamente. Sendo os átomos C1, C2, C3 e C4 os correspondentes primeiros vizinhos do átomo Ti.	p. 52
27	Estrutura atômica da supercélula do nanotubo de carbono (8,0) com um defeito tipo porfirina sobre a superfície, substitucionado com um átomo de Ti, nas geometrias <i>outward</i> - (a)/(b) - e <i>inward</i> - (c)/(d) - respectivamente. Sendo os átomos C1, C2, C3 e C4 os correspondentes primeiros vizinhos do átomo Ti.	p. 52
28	Estrutura de bandas para os tubos (5,5) e (8,0) nas geometrias <i>outward</i> e <i>inward</i> , em LDA. As linhas tracejadas representam o nível de Fermi.	p. 55
29	Densidade de estados projetada no átomo de Ti sobre os estados $l=0$ e $l=2$ nas geometrias <i>outward</i> e <i>inward</i> nos tubos (5,5) e (8,0). A coordenada z corresponde ao eixo do tubo enquanto que x e y referem-se aos eixos da região circunferencial. A linha vertical tracejada corresponde ao nível de Fermi ($E_F = 0$).	p. 56

30	Densidade localizada de estados para os níveis marcados na estrutura de bandas do tubo (5,5) (Figura 28), respectivamente na mesma ordem que os <i>plots</i> são arranjados. O cálculo ficou restrito ao ponto Γ	p. 57
31	Densidade localizada de estados para os níveis marcados na estrutura de bandas do tubo (8,0) (Figura 28), respectivamente na mesma ordem que os <i>plots</i> são arranjados. O cálculo ficou restrito ao ponto Γ	p. 58
32	Evolução estrutural do dímero de Ti sobre a superfície da vacância no (5,5), partindo desde a situação inicial (a)/(d), com os átomos assumindo a posição lamelar, até a configuração mais estável (b)/(e) assumida por cada geometria, respectivamente. Os painéis (c)/(f) definem a nomenclatura dos átomos para a Tabela 7.	p. 60
33	Evolução estrutural do dímero de Ti sobre a superfície da vacância no (8,0), partindo desde a situação inicial (a)/(d), com os átomos assumindo a posição lamelar, até à configuração mais estável (b)/(e) assumida por cada geometria respectivamente. Os painéis (c)/(f) definem a nomenclatura dos átomos para a Tabela 8.	p. 61
34	Estrutura de bandas para os tubos (5,5) e (8,0) nas geometrias <i>outward</i> e <i>inward</i> . As linhas tracejadas representam o nível de Fermi.	p. 65
35	Estrutura de bandas para o tubo (8,0) nas geometrias <i>outward</i> e <i>inward</i> separadas por tipo de <i>spin</i> . As linhas tracejadas representam o nível de Fermi.	p. 65
36	SDOS para o tubo (5,5) dopado (linha fechada preta), e as contribuições somente dos estados <i>d</i> e <i>s</i> de cada átomo de Ti (linha pontilhada vermelha para o átomo Ti1 e linha tracejada azul para o átomo Ti2) na geometria <i>outward</i> . Essa densidade de estados leva em conta apenas o <i>spin up</i> dos átomos.	p. 66
37	SDOS para o tubo (5,5), que inclui a densidade de estados para o <i>spin up</i> do sistema total (linha fechada preta), e as contribuições somente dos estados <i>d</i> e <i>s</i> de cada átomo de Ti (linha pontilhada vermelha para o átomo Ti1 e linha tracejada azul para o átomo Ti2) na geometria <i>inward</i>	p. 67
38	SDOS para o tubo (8,0), na geometria <i>outward</i> e para o <i>spin up</i> . A SDOS do sistema total aparece em linha preta fechada e as contribuições somente dos estados <i>d</i> e <i>s</i> dos átomos Ti1 e Ti2, aparecem em linha pontilhada vermelha e linha tracejada azul, respectivamente.	p. 68
39	SDOS para o tubo (8,0), na geometria <i>outward</i> e para o <i>spin down</i> . A SDOS do sistema total aparece em linha preta fechada e as contribuições somente dos estados <i>d</i> e <i>s</i> dos átomos Ti1 e Ti2, aparecem somadas em linha pontilhada vermelha e linha tracejada azul, respectivamente.	p. 68
40	SDOS para o tubo (8,0), na geometria <i>inward</i> e para o <i>spin up</i> . A SDOS do sistema total aparece em linha preta fechada e as contribuições somente dos estados <i>d</i> e <i>s</i> dos átomos Ti1 e Ti2, aparecem somadas em linha pontilhada vermelha e linha tracejada azul, respectivamente.	p. 69

41	SDOS para o tubo (8,0), na geometria <i>inward</i> e para o <i>spin down</i> . A SDOS do sistema total aparece em linha preta fechada e as contribuições somente dos estados <i>d</i> e <i>s</i> dos átomos Ti1 e Ti2, aparecem somadas em linha pontilhada vermelha e linha tracejada azul, respectivamente. . . .	p. 70
42	Densidade localizada de estados (LDOS) para o tubo (5,5) na geometria <i>outward</i> . Os <i>plots</i> tem uma correspondência direta com com as bandas indicadas com as setas, os quais foram calculados apenas para o centro da zona de Brillouin.	p. 71
43	Densidade localizada de estados (LDOS) para o tubo (5,5) na geometria <i>intward</i> . Os <i>plots</i> tem uma correspondência direta com com as bandas indicadas com as setas, os quais foram calculados apenas para o centro da zona de Brillouin.	p. 72
44	Densidade localizada de estados (LDOS) para o tubo (8,0), na geometria <i>outward</i> e para os <i>spins up</i> e <i>down</i>	p. 75
45	Densidade localizada de estados (LDOS) para o tubo (8,0), na geometria <i>inward</i> e para os <i>spins up</i> e <i>down</i>	p. 76
46	Seis artigos clássicos altamente citados. BCS = J. Bardeen, L. Cooper, and R. Schrieffer (<i>Theory of Superconductivity</i> , Physical Review 108, 1175 (1957)), EPR = A. Einstein, B. Podolsky, and N. Rosen (<i>Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete?</i> , Physical Review 47, 777 (1935)), G4 = "the gang of four" = E. Abrahams, P. W. Anderson, D. Licciardello, and T. V. Ramakrishnan (<i>Scaling Theory of Localization: Absence of Quantum Diffusion in Two Dimensions</i> , Physical Review Letters 42, 673 (1979)), J/ψ = J. J. Aubert et al. (<i>Experimental Observation of a Heavy Particle J/ψ</i> , Physical Review Letters 33, 1404 (1974)), KS = W. Kohn and L. J. Sham (<i>Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects</i> , Physical Review 140, A1133 (1965)), W = S. Weinberg (<i>A Model of Leptons</i> , Physical Review Letters 19, 1264 (1967)).	p. 80

Lista de Tabelas

- 1 Parâmetros estruturais e energias de formação para o SWCNT (5, 5)+Ti. Distâncias, distorções radiais e ângulos são definidos na Fig.19(a)/(c). O valor positivo nas deformações radiais indica que o átomo de Ti deslocou-se para a região externa à superfície do tubo/e vice-versa. O valor positivo nas energias de formação ($E_{form(1)}$ e $E_{form(2)}$) indica um comportamento endotérmico/vice-versa. p. 42
- 2 Parâmetros estruturais e energias de formação para o SWCNT (8, 0)+Ti. Distâncias, distorções radiais e ângulos são definidos na Fig.20(a) e na Fig.20(c). O valor positivo nas deformações radiais indica que o átomo de Ti deslocou-se para a região externa à superfície do tubo/vice-versa. O valor positivo nas energias de formação ($E_{form(1)}$ e $E_{form(2)}$) indica um comportamento endotérmico/e vice-versa. p. 42
- 3 População de Mulliken para o átomo de Ti substitucionado nos tubos (5,5) e (8,0), nas geometrias *outward* e *inward* e nos funcionais LDA e GGA. A separação dos orbitais leva em conta os estados de *spin up*+*spin down*. O sinal positivo na carga transferida $Q_{transfer}$ representa que o átomo de Ti perdeu carga. p. 48
- 4 Parâmetros estruturais, distorção radial e energia de formação para o tubo *armchair* (5,5) com um defeito tipo-porfirina dopado com um átomo de Ti. Ligações, distorções radiais e ângulos são definidos na Figura 26(a) e 26(c). O valor positivo nas deformações radiais indica que o átomo de Ti deslocou-se para a região externa à superfície do tubo/vice-versa. O valor positivo nas energias de formação ($E_{form(1)}$ e $E_{form(2)}$) indica um comportamento endotérmico/vice-versa. p. 53
- 5 Comprimentos de ligações, ângulos, distorções radiais e energias de formação para *zigzag* (8,0) com um defeito tipo-porfirina com um átomo de Ti no centro. Os parâmetros estruturais são definidos na Fig.27(a) e na Fig.27(c). O valor positivo nas deformações radiais indica que o átomo de Ti deslocou-se para a região externa à superfície do tubo/vice-versa. O valor positivo nas energias de formação ($E_{form(1)}$ e $E_{form(2)}$) indica um comportamento endotérmico/vice-versa. p. 53
- 6 População de Mulliken para o átomo de Ti substitucionado com um defeito tipo porfirina nos tubos (5,5) e (8,0), nas geometrias *outward* e *inward* e nos funcionais LDA e GGA. A separação dos orbitais leva em conta os estados de *spin up* + *spin down*. O sinal positivo na carga transferida $Q_{transfer}$ representa que o átomo de Ti perdeu carga. p. 59

- 7 Comprimentos de ligações, ângulos, distorções radiais e energias de formação para o *armchair* (5,5) com um defeito tipo-porfirina acomodando dois átomos de Ti sobre a sua superfície. Os parâmetros estruturais são definidos na Fig.32(c) e na Fig.32(f). Os ângulos colocados em Cx_i -Ti2- Cx_{i+1} e Cx_i -Ti1- Cx_{i+1} correspondem ao valor médio sobre o ângulo formado entre dois átomos consecutivos do Ti2 e Ti1, respectivamente. O valor positivo nas deformações radiais indica que o átomo de Tix ($x=1,2$) deslocou-se para a região externa ao tubo/vice-versa. O valor positivo nas energias de formação ($E_{form(1)}$ e $E_{form(2)}$) indica um comportamento endotérmico/vice-versa. p. 62
- 8 Comprimentos de ligações, ângulos, distorções radiais e energias de formação para o *zigzag* (8,0) com um defeito tipo-porfirina acomodando dois átomos de Ti sobre a sua superfície. Os parâmetros estruturais são definidos na Fig.33(c) e na Fig.33(f). Os ângulos colocados em Cx_i -Ti2- Cx_{i+1} e Cx_i -Ti1- Cx_{i+1} correspondem ao valor médio sobre o ângulo formado entre dois átomos consecutivos do Ti2 e Ti1, respectivamente. O valor positivo nas deformações radiais indica que o átomo de Tix ($x=1,2$) deslocou-se para a região externa ao tubo/vice-versa. O valor positivo nas energias de formação ($E_{form(1)}$ e $E_{form(2)}$) indica um comportamento endotérmico/vice-versa. p. 63
- 9 População atômica de Mulliken para os átomos Ti1 e Ti2 acomodados sobre o defeito tipo-porfirina na superfície dos tubos (5,5) e (8,0), nas geometrias *outward* e *inward* e nos funcionais LDA e GGA. A separação dos orbitais leva em conta os estados de *spin up + spin down*. O sinal positivo na carga transferida $Q_{transfer}$. representa que os átomos de Ti perderam carga. p. 74

1 INTRODUÇÃO

Durante os últimos 15 anos, algumas das fundamentais técnicas da Física Teórica, a modelação e a simulação, tem sofrido uma grande revolução nos seus mais célebres fundamentos lógicos, fazendo com que novos campos não-tradicionais da Física Fundamental, possam ser investigados. Extraordinários avanços experimentais paralelizam com esse crescimento, e uma das principais áreas responsáveis por essa ascendência é a nanociência. Neste tempo, muitos métodos vêm se consolidando em ciência de materiais, deste os algoritmos na Teoria do Funcional da Densidade (DFT¹), Monte Carlo Quântico, Dinâmicas Moleculares *ab initio*, até os métodos em meso-escala para a matéria *soft*. Muitas novas idéias tem vindo das próprias aplicações do dia à dia e outras da capatilidade teórica em predirer como uma solução pode ser obtida.

Simultaneamente a esses avanços, uma grande concentração de esforços foi feita na melhoria da capacidade de processamento de dados, melhorias nos tipos de materiais que compõem as máquinas que rodamos nossos programas e na optimização dos algoritmos para a resolução dos problemas. Essa combinação de fatores permitiu um avanço da ordem de quatro vezes a nossa capacidade computacional[1], permitindo, por exemplo, o cálculo de sistemas com centenas de milhares de átomos, ou dinâmicas com mihões de graus de liberdade.

Se fosse possível eleger, e não o é, dois motivos distintos para esse salto quantitativo nas perfomances computacionais, em primeiro lugar viria a forma como os cálculos puderam ser simplificados. Onde se volga os métodos de geração de pseudopotenciais *ab initio*[2] ou as técnicas de resolução da estrutura eletrônica com um custo computacional que escalonam linearmente com o tamanho dos sistemas[3]. O segundo, seria a massiva chegada de ordenadores e plataformas paralelas, cada vez, com maior potencial de cálculo, permitindo a resolução de problemas em tempo hábil para que se possa fazer previsões e análises de sistemas que até então, não poderia ser tratado com os métodos mais comuns. As aplicações dessas novas e poderosas ferramentas em nanociência tem sido creditadas pela enorme quantidade de trabalhos e descobertas, que a cada dia vem trazendo um quantitativo entendimento da matéria e possibilitando a confecção de estruturas ainda mais complexas. Na mesma proporção em que esse discernimento é obtido, uma fatia ainda maior de "ignorância" é gerada pela falta de compreensão sobre os novos fenômenos, limitanto o progresso de alguns campos[1], mas sempre com o surgimento de significativas oportunidades para os que mais bravamente encaram o desafio.

A nanociência computacional forma uma trilha indispensável nas pesquisas referentes a manipulação e a transformação de fases em estado sólido e os seus muitos níveis fun-

¹Do acrônimo em inglês Density Functional Theory

damentais. Este novo campo permitiu-nos exercitar um controle sobre as estruturas e o funcionamento dessa emergente física da matéria condensada, possibilitando uma autonomia que nos impele a interrogar *átomo por átomo e molécula por molécula*, cada indivíduo constituinte de uma dada nanoestrutura e saber, com relativa precisão, a posição individual de cada um deles. É nesse contexto que um dos sistemas modelos para manipulações e estudos, de uma forma mais geral, são os nanotubos de carbono.

Descobertos inicialmente por Iijima[4, 5], os "*microtubos*", como foram chamados na época, despontam como grandes responsáveis na sociabilização e na interdisciplinariedade das muitas áreas de conhecimento que se fundem para formar a nanociência, tal qual a conhecemos hoje, possibilitando uma grande conectividade nos mais distintos ramos científicos. A própria manipulação dos nanotubos em uma escala nanométrica já é um problema de grande interesse, pois se pensarmos que um alfinete é um algo muito pequeno, teremos que baixar da ordem de 10^9 vezes para podermos efetivar alguma manipulação atômica dos átomos que o compõem. Pensar agora em modificar as propriedades físicas e químicas dos tubos, a partir da interação com átomos ou moléculas estranhas à sua estrutura, é o que define um ramo nas pesquisas chamado *funcionalização*.

A funcionalização, de uma maneira geral, consiste na introdução de grupos químicos ou biológicos em uma determinada superfície, permitindo aos materiais funcionalizados um novo conjunto de propriedades que não poderiam ser obtidas na fase *pristine*² do material. Esse tipo de processo já é bem conhecido na indústria de semicondutores e na pesquisa de biomateriais. Com o advento dos nanotubos, as técnicas de funcionalização despontaram como uma forma de prever como poderiam ocorrer as interações e como elas serviriam para os muitos propósitos. Em particular, é desejável construir específicas propriedades estruturais e eletrônicas para uma dada aplicação[6] e a partir desta, conhecer se esse tubo funcionalizado serviria para um específico fim ou não.

A idéia básica em projetar essas novas propriedades eletrônicas dos nanotubos, pode ser classificada em duas direções: utilizar a dependência das propriedades eletrônicas com a topologia intrínseca dos nanotubos (por exemplo, a quiralidade, o diâmetro, a curvatura e os defeitos estruturais) ou modificar as variáveis extrínsecas via dopagem substitucional, intercalação, adsorção, manipulação, entre muitas outras. Esses últimos métodos são referidos como mais controláveis e flexíveis de serem obtidos[7]. Com isso, abre-se um verdadeiro leque de opções para a dopagem dos tubos, incluindo intercalação por átomos doadores como metais alcalinos e alcalinos terrosos [8, 9, 10], ou aceitadores como os halogênios[11], o encapsulamento do espaço interior dos tubos[12], recobrimento de superfície[13, 14], adsorção molecular[15, 7] (veja Figura 1). A funcionalização covalente[16] ou não-covalente[17] (Figura 2) em sítios específicos da superfície dos nanotubos, também é uma das formas utilizadas para se alterar as propriedades físicas e químicas dos SWCNTs, juntamente com a dopagem substitucional por átomos como B, N[18], Si[19], O[20], Ni[21] e Ti, o qual será o tema dessa dissertação e nos permitirá mostrar a existência de um conjunto rico de fenômenos e possibilidades de dopagem.

Experimentalmente, os nanotubos dopados podem ser caracterizados por muitas técnicas, tais como a difração de raio X, EXAFS[22], espectroscopia Raman[23, 24, 13], ressonância magnética nuclear[6], ressonância eletrônica paramagnética[6], e entre outras, as podero-

²A fase *pristine* de algum material pode ser entendida como à fase "*pura*" do material, onde não é visto modificações químicas e físicas de qualquer espécie sobre amostra.

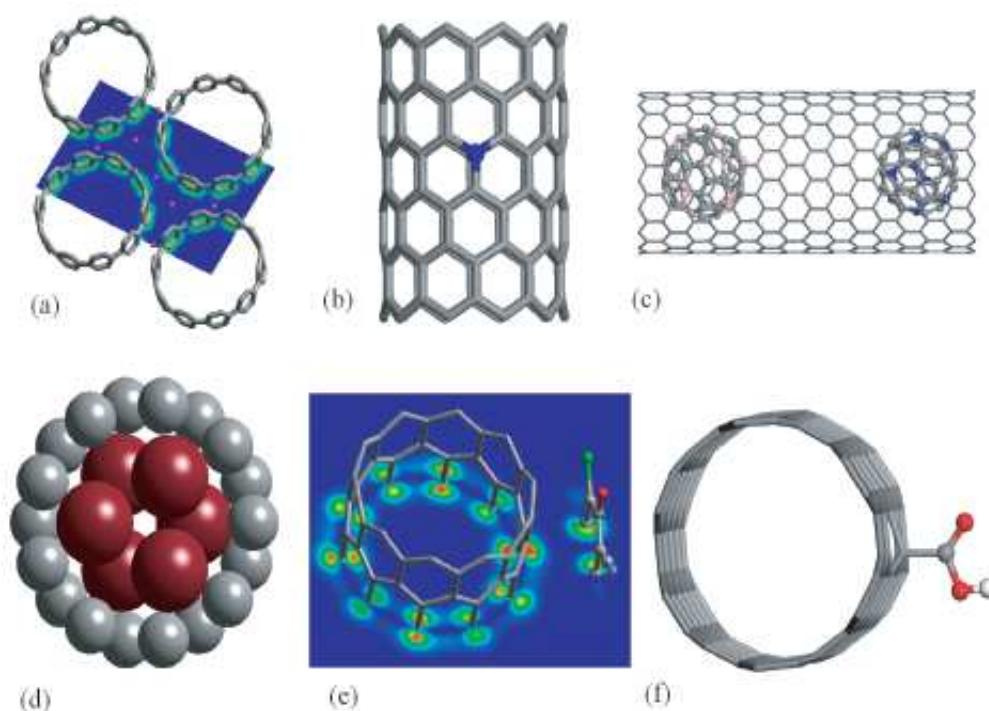


Figura 1: Ilustração das diferentes maneiras de dopagem dos nanotubos. (a) Intercalação de átomos de Li (pontos vermelhos) em um feixe de nanotubos metálicos (10,10) com uma visão da superfície de densidade de carga. (b) Dopagem substitucional por nitrogênio (ponto azul) em um nanotubo (10,10). (c) Junção $p-n$ formada pela incorporação de agregados de $C_{48}N_{12}$ (do lado direito) e $C_{48}B_{12}$ (do lado esquerdo) no interior de um nanotubo semicondutor (17,0) (d) Átomos de ferro preenchendo a região interna do tubo (9,0). (e) Adsorção sobre um tubo (10,0) por uma molécula orgânica DDQ, com um corte na densidade de elétrons que estão localizados na banda de condução e que cruzam o nível de Fermi. (as cores vermelho, amarelo, verde e azul sobre o corte na superfície, vão da mais alta densidade eletrônica até a mais baixa) (f) Funcionalização covalente em um sítio da superfície do tubo (6,6) por um grupo COOH

sas microscopias *STM*, *AFM* e *TEM*[25]³. Com esse poderio experimental, é possível caracterizar essas nanoestruturas - quanto à forma, tamanho, propriedades mecânicas, propriedades químicas e físicas - e dar um importante passo em dois amplos propósitos: uma tentativa de se constituir um controle de qualidade eficiente e como gestor de pesquisa e desenvolvimento de novos processos, materiais e produtos - sendo esta uma visão mais tecnológica do conhecimento, fazendo-nos acreditar que embora muitos veem a nanotecnologia não como algo novo (por exemplo a indústria de catálise utiliza estruturas em nanoescala há mais de 100 anos[26]), mas como sendo uma nova Revolução Industrial.

Do ponto de vista teórico, as análises desses sistemas apresentam certas dificuldades. Em vista das:

(i) condições periódicas de contorno exigirem células grandes e bem convergidas, de forma que qualquer interação com as réplicas seja desprezada, o que gera uma grande

³Do acrônimo em inglês para *STM* - *Scanning Tunneling Microscopy*, *AFM* - *Atomic Force Microscopic* e *TEM* - *Transmission Electron Microscope*

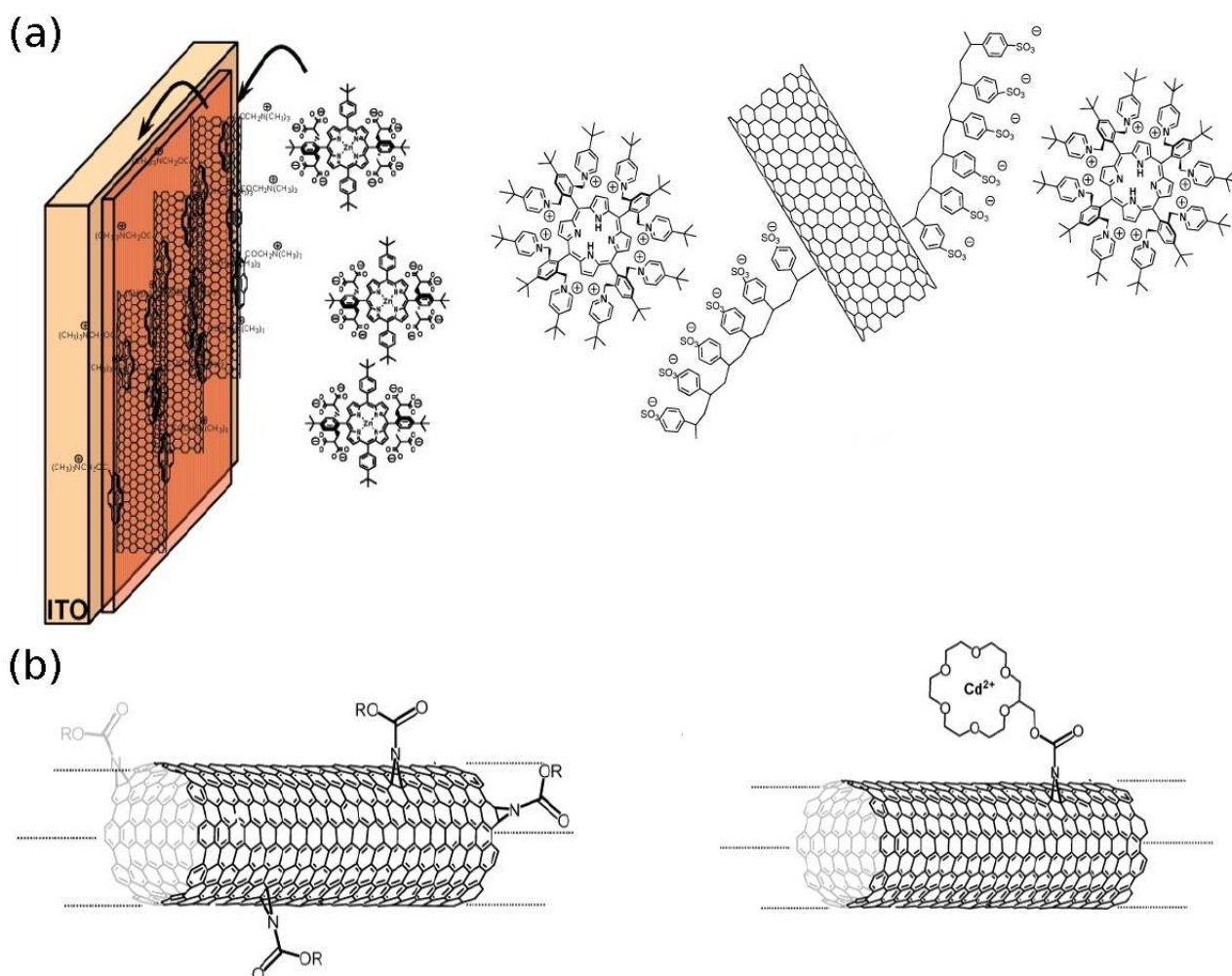


Figura 2: Alguns tipos de funcionalização não-covalente (a) e covalente (b) sobre os nanotubos e as várias utilidades como agentes orgânicos.

quantidade de átomos para uma boa descrição do problema.

(ii) o algoritmo de resolução das equações do campo autoconsistente pode ser mais complicado, e em alguns momentos impraticável, o que encarece muito o cálculo.

(iii) a procura cada vez maior de funções de base otimizadas, tal como métodos de parametrização que consigam uma boa representação das interações que são inerentes à amostra e que convirjam dentro do limite de exatidão desejada.

Essas são somente algumas das muitas dificuldades de se fazer um cálculo puramente *ab initio*, a partir de um contexto quântico. Assim, é bom que se delimite a partir de agora a utilização do termo *ab initio* ou *método de primeiros princípios* nesse trabalho⁴, até então utilizada, vamos empregá-la quando trata-se de uma série de aproximações

⁴Existem outras maneiras de definir o termo *ab initio* ou *método de primeiros princípios*, uma das minhas favoritas é a que o físico David Vanderbilt utiliza, ele fala o seguinte: "... using only the atomic numbers of the atoms and some initial guesses as their coordinates as input is possible to predict the electronic and structural features of materials and to establish the first-principles methods of computational electronic-structure theory for the more distinct systems ..."

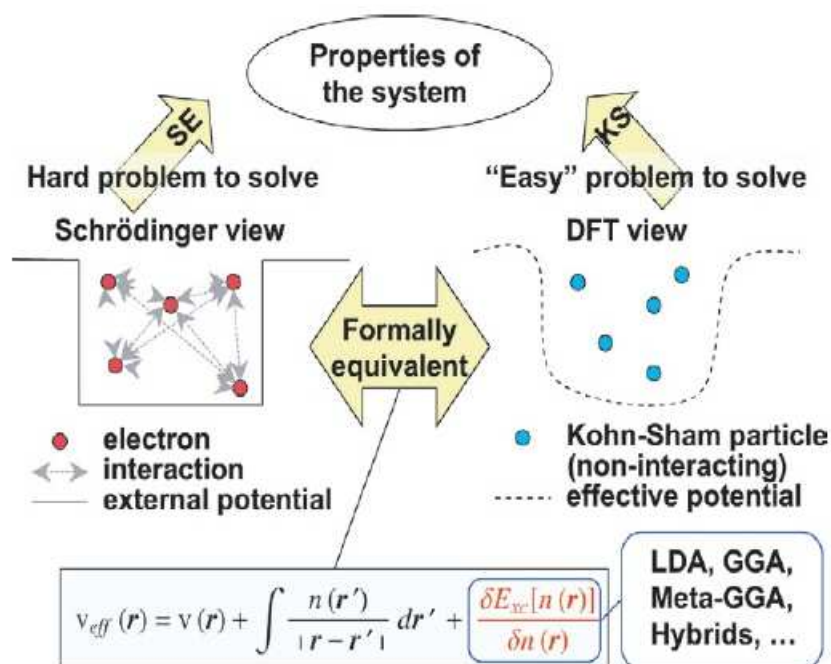


Figura 3: As propriedades de um sistema quântico podem ser calculadas de forma mais difícil resolvendo a equação de Schrödinger SE (do lado esquerdo da figura). Uma maneira mais tratável, formalmente equivalente, é resolver as equações de Kohn-Salm KS (parte direita da figura). Entretanto, o funcional exato de troca e correlação $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ não é conhecido. Muitas aproximações, tal como LDA, GGA, meta-GGA, funcionais híbridos, ..., necessitam ser usadas para a resolução das equações KS e para inferir exatidão nos cálculos.

controladas e em nenhum momento se faz menção à parâmetros externos (ou livres) podendo ser ajustáveis ao experimento, ou qualquer outro cálculo prévio.

É sabido que a DFT[27] não é considerada como um método de primeiros princípios por parte de alguns grupos, pois o funcional de troca e correlação é referido como um ajuste de cálculos de Monte Carlo à experimentos de gás de elétrons livres[28]. Entretanto, uma vez que o funcional tenha sido definido este permanece inalterado para qualquer que seja o sistema estudado. Neste sentido podemos considerar os cálculos DFT como *ab initio*.

Desde que Hohenberg e Kohn[27] fundamentaram as bases do que se conhece como a Moderna DFT, nunca desenvolveu-se tanto as técnicas de estudo em química quântica quanto hoje, podendo agora se estudar com grande fidelidade sistemas que até então só poderiam ser conhecidos em laboratório e analisar propriedades vibracionais, estruturais e eletrônicas com legítima precisão. Se pudéssemos comparar um método sistematizado dentro da resolução da equação de Schrödinger, com um outro que tem como metodologia a resolução das equações de Kohn-Sham, obteríamos um esquema parecido com o mostrado na Figura 3. Onde é notório algumas propriedades de um sistema abordado com a DFT em sua descrição, tal como:

(i) a substituição do sistema real pelo sistema de "Kohn-Sham", onde as partículas

”KS” são não-interagentes;

ii o potencial externo $v(\mathbf{r})$, submetido as partículas no sistema real, é substituído por uma *potencial efetivo* $v_{eff}(\mathbf{r})$ que depende univocamente da densidade eletrônica.

(ii) em vez de resolver uma complicadíssima equação para um sistema interagente de muitos corpos, resolvemos um conjunto de equações acopladas de única partícula, onde relegamos toda a nossa ignorância à respeito das interações presentes, ao funcional da densidade de troca e correlação dos átomos E_{xc} .

(iv) por não sabermos a forma exata do funcional de troca e correlação E_{xc} , são implementadas várias aproximações para este termo, onde as mais comuns são a LDA e GGA (do acrônimo em inglês *Local Density Approximation* - LDA, e *Generalized Gradient Approximation* - GGA). Sendo que nos últimos tempos várias tentativas projetaram-se sobre o desenvolvimento de funcionais mais adequados a determinadas classes de problemas, assim surgiu os funcionais *híbridos* (que dividem funcional de troca e correlação em duas partes dadas por técnicas diferentes, usa-se a parcela de *exchange* do Hartree-Fock acrescida do termo de *exchange* do GGA, e combina-se com a parte de correlação do LDA e/ou GGA), o *meta-GGA* (que usa Laplaciano da densidade ou densidade da energia cinética como adicionais graus de liberdade, e pode ser parametrizado com dados experimentais), entre outras.

Assim, tais cálculos são considerados como um grande *”pente fino”* nas observações experimentais e seu acoplamento ao ensaio torna-se indispensável. Trabalhar aliando experimento e teoria não é uma tarefa simples, mas sempre que esta se faz, uma maior contribuição poderá ser alcançada. Nesse trabalho acreditamos que a teoria tenha vindo antes do experimento, sendo que existem indícios fortes da comprovação dos sistemas que iremos estudar, e sendo apenas uma questão de tempo à sua síntese.

O trabalho está organizado da seguinte forma, no capítulo 2 daremos uma explanação geral sobre o carbono e as suas formas alotrópicas, abordando as principais características, aplicações e propriedades. No capítulo 3, daremos o foco do trabalho sobre os nanotubos de carbono dopados com monômeros e dímeros de titânio, observando as várias possibilidades e geometrias de dopagem nos nanotubos metálicos (5,5) e semicondutores (8,0). Comparando os cálculos efetuados com aproximação LDA, com os obtidos com GGA, estudando as propriedades estruturais - tais como energia de formação, comprimento e ângulo de ligação, distorção radial - e as propriedades eletrônicas - estrutura eletrônica de bandas, densidade de estados, *plot* da densidade de carga e estudo da população de Mulliken[29] nos sistemas substitucionados. E finalmente, nós daremos as conclusões da presente dissertação no capítulo 4.

2 NANOTUBOS DE CARBONO E AS SUAS PROPRIEDADES

2.1 As muitas formas do carbono

O carbono pode ser considerado um dos elementos mais versáteis da natureza devido à grande variedade de formas com que seus átomos podem se ligar, tanto a outros átomos de carbono, como à átomos de outros elementos da tabela periódica. A razão para afirmarmos isso vem da sua singular estrutura eletrônica. O carbono é o sexto elemento na tabela periódica e possui uma configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$, composto de dois elétrons na camada mais interna K (orbital $1s$) e quatro elétrons na camada L (dois elétrons em ambos subníveis $2s$ e $2p$). Em seu estado fundamental, o orbital s tem uma simetria esférica e os orbitais $2p$ podem ser representados por alongados alteres (Figura 4), que são simétricos sobre os seus eixos[30]. O que lhe confere um conjunto de propriedades direcionais ao orbital p e uma não-direcionalidade ao orbital s .

Os átomos de carbono formam ligações covalentes entre os seus alótropos (diamante, grafite, fulereno e nanotubos) pelo compartilhamento de pares de elétrons. Para formar estas ligações, os estados eletrônicos $1s^2 2s^2 2p^2$ devem ser alterados para que mais dois elétrons estejam disponíveis como elétrons de valência. Esta mudança de estado ocorre devido ao processo de hibridização, no qual o arranjo eletrônico da camada L no estado fundamental é modificado de tal maneira que um elétron do orbital $2s$ é promovido para o orbital $2p$ criando um orbital híbrido composto de orbitais $2s$ e $2p$. O processo de hibridização transforma o número de elétrons de valência desemparelhados de dois para quatro. Se o orbital híbrido é formado a partir de um orbital $2s$ e três orbitais $2p$, então teremos uma orbital referido como sp^3 . Neste estado, a configuração eletrônica do carbono consistirá de uma camada fechada K , como antes, e quatro orbitais híbridos sp^3 no lugar da original camada de valência L . Esses orbitais podem ser descritos pelas equações 2.1 e vistos na Figura 4.

$$\Psi_{sp^3(1)} = \frac{1}{2}[\Psi_{2s} + \Psi_{2p_x} + \Psi_{2p_y} + \Psi_{2p_z}] \quad (2.1a)$$

$$\Psi_{sp^3(2)} = \frac{1}{2}[\Psi_{2s} + \Psi_{2p_x} - \Psi_{2p_y} - \Psi_{2p_z}] \quad (2.1b)$$

$$\Psi_{sp^3(3)} = \frac{1}{2}[\Psi_{2s} - \Psi_{2p_x} + \Psi_{2p_y} - \Psi_{2p_z}] \quad (2.1c)$$

$$\Psi_{sp^3(4)} = \frac{1}{2}[\Psi_{2s} - \Psi_{2p_x} - \Psi_{2p_y} + \Psi_{2p_z}] \quad (2.1d)$$

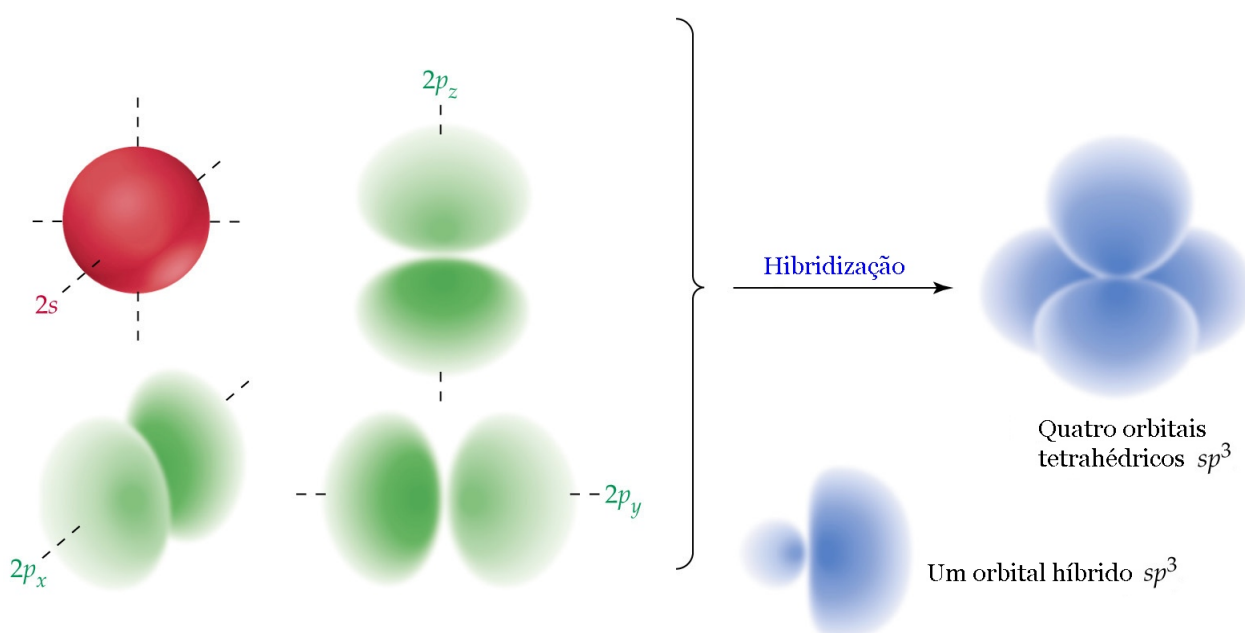


Figura 4: Formação de quatro orbitais híbridos sp^3 pela combinação de um orbital atômico s com três orbitais p . Cada orbital sp^3 tem dois lóbulos, um maior que o outro. Os quatro maiores lóbulos estão orientados em direções aos cantos de um tetrahedro de ângulos de 109.5° .

Os quatro elétrons são igualmente distribuídos entre os quatro orbitais híbridos de valência referidos como sp^3 . Cada sp^3 aponta para um dos quatro cantos de um tetrahedro, e o esquema de ligações neste caso é denominado como $2sp^3$ tetrahédrico. Por outro lado, se o orbital híbrido é formado partir de um $2s$ e dois $2p$, invés de três, então o resultante orbital é referido como sp^2 , e a sua configuração eletrônica é composta da camada fechada K , tal como antes, três orbitais hibridizados sp^2 e um orbital livre não-hibridizado (delocalizado) p_z (equações 2.2). A forma geométrica desses orbitais pode ser vista na Figura 5.

$$\Psi_{sp^2(1)} = \frac{1}{\sqrt{3}}\Psi_{2s} + \frac{2}{\sqrt{6}}\Psi_{2p_x} \quad (2.2a)$$

$$\Psi_{sp^2(2)} = \frac{1}{\sqrt{3}}\Psi_{2s} + \frac{1}{\sqrt{6}}\Psi_{2p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{2p_y} \quad (2.2b)$$

$$\Psi_{sp^2(3)} = \frac{1}{\sqrt{3}}\Psi_{2s} + \frac{1}{\sqrt{6}}\Psi_{2p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{2p_y} \quad (2.2c)$$

$$\Psi_{sp^2(4)} = \Psi_{2p_z} \quad (2.2d)$$

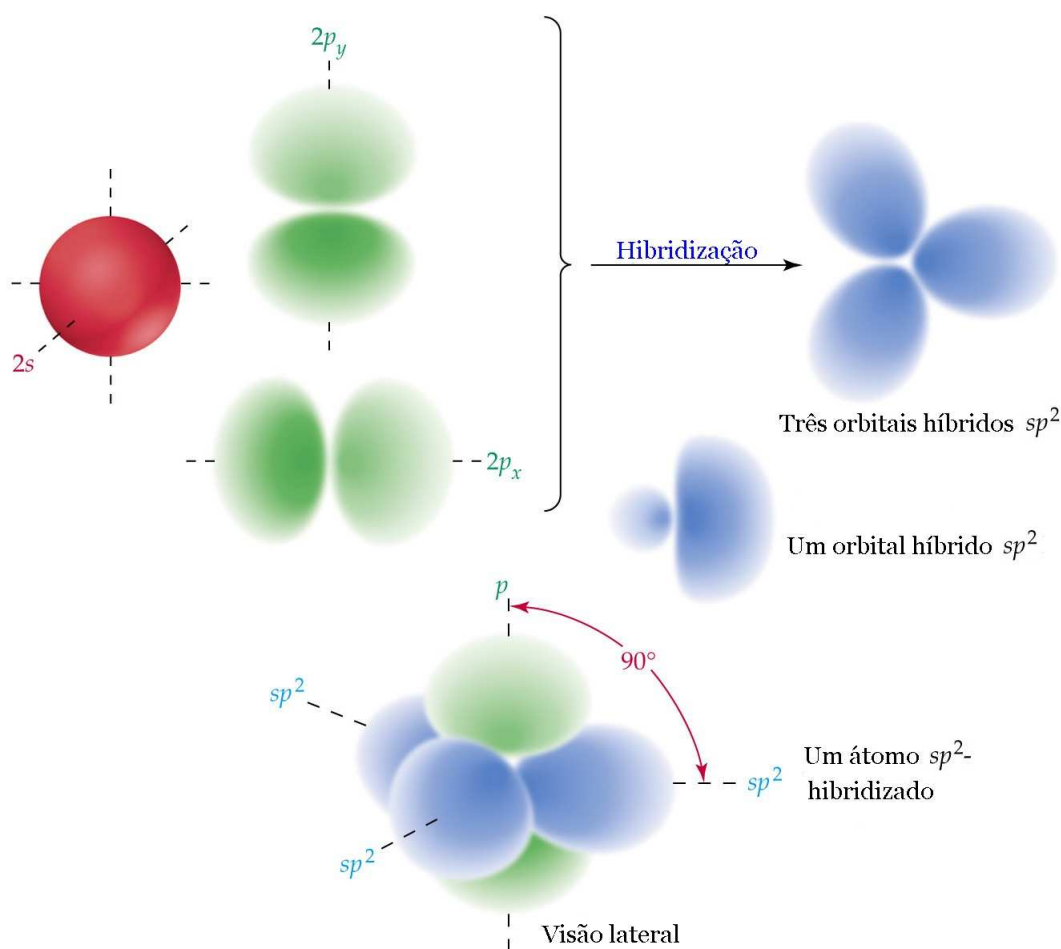


Figura 5: Formação dos orbitais híbridos sp^2 pela combinação de um orbital atômico s e dois orbitais p . Os três orbitais híbridos ficam no mesmo plano em um ângulo de 120° entre eles. Um orbital não-hibridizado p_z permanece orientado de 90° em relação ao plano dos orbitais sp^2 .

Três dos quatro elétrons de valência ocupam orbitais híbridos e um se estabelece no orbital delocalizado. Cada um dos três orbitais sp^2 aponta para o vértice de um triângulo ficando em um plano bidimensional, por exemplo $x - y$, e o resultante esquema de ligação é agora referido como sp^2 trigonal. Há também uma terceira classe de orbitais híbridos,

denominado sp , onde dois dos elétrons de valência participam no esquema de ligação com os outros dois sendo livres, elétrons delocalizados (2.3). Isso confere um caráter linear na ligação estabelecida (Figura 6).

$$\Psi_{sp(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{2s} + \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{2p_x} \quad (2.3a)$$

$$\Psi_{sp(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{2p_x} \quad (2.3b)$$

$$\Psi_{sp(3)} = \Psi_{2p_y} \quad (2.3c)$$

$$\Psi_{sp(4)} = \Psi_{2p_z} \quad (2.3d)$$

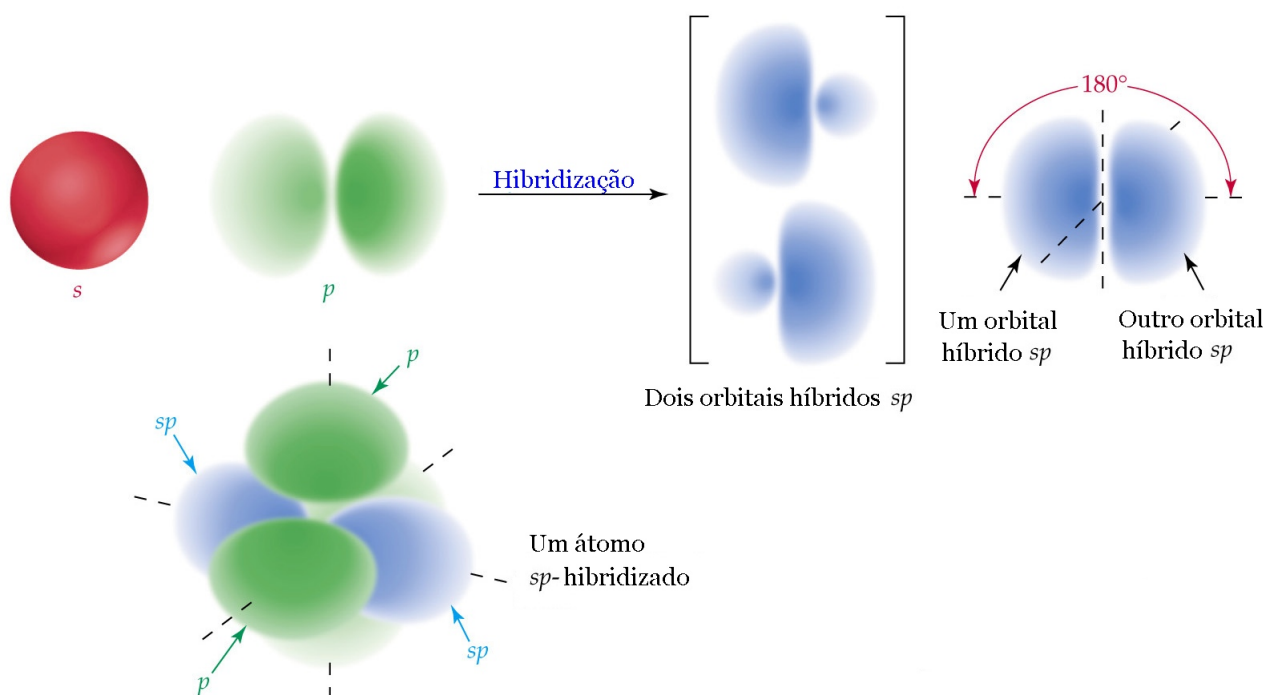


Figura 6: A combinação de um orbital atômico s e um p resulta em dois orbitais híbridos sp orientados de 180° . Dois orbitais não hibridizados p permanecem e estão formando 90° com os orbitais sp .

Todos estes estados são gerados no atual processo de ligação de átomos de carbono e não são representativos de uma estrutura convencional de átomos livres. Por outro lado, é um engano admitir que a hibridização é a causa de uma determinada estrutura molecular. Não é esse o caso. A razão pela qual uma dada estrutura molecular é adotada é a sua energia. Também é importante lembrar que a hibridização é uma etapa teórica que foi introduzida na passagem de um átomo para uma molécula. O estado hibridizado não existe na realidade. Ele não pode ser detectado nem mesmo espectroscopicamente, de

modo que as energias de orbitais híbridos não podem ser medidas; só podem ser estimadas teoricamente[31].

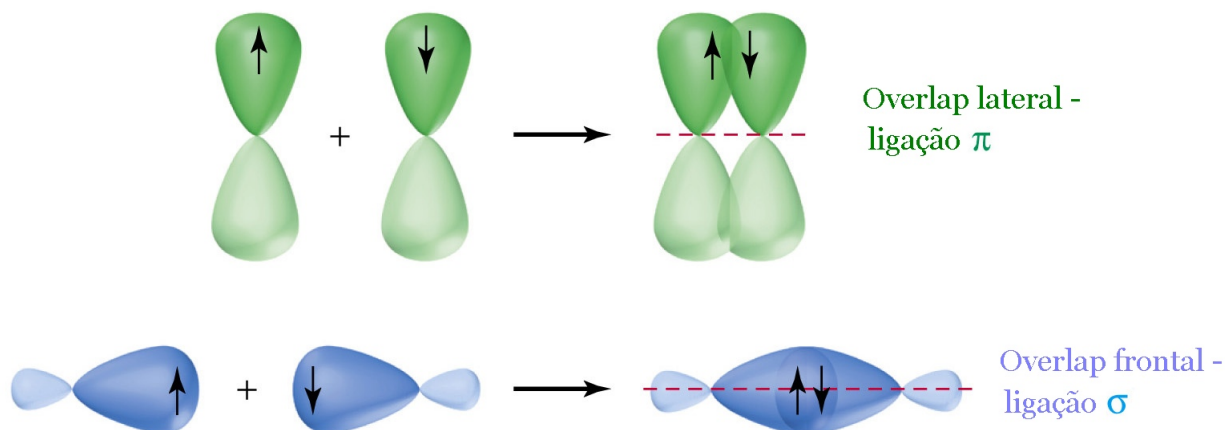


Figura 7: Orbitais híbridos podem realizar um *overlap* frontal, dando origem a uma ligação σ , ou realizar um *overlap* lateral, formando uma ligação π .

Neste esquema de hibridização, se os orbitais formam um *cruzamento* ao longo do eixo inter-nuclear, então a ligação resultante é referida como σ -*sigma* e a densidade de carga é maior no espaço entre os dois átomos (Figura 7). Para os orbitais p , um *cruzamento* lateral é também possível. Isto conduz a formação de ligações π -*pi*, onde a densidade de carga é concentrada paralela ao eixo inter-nuclear, acima e abaixo ou para o lado direito e para o lado esquerdo da ligação atômica. Dos três tipos de ligações entre dois átomos de carbono, a ligação simples (C-C) é do tipo sp^3 com comprimento de ligação de 1.54 Å, a dupla ligação (C=C) é do tipo sp^2 com comprimento de ligação de 1.30 Å e a ligação tripla (C≡C) é do tipo sp com comprimento de ligação de 1.20 Å[31]. Falaremos agora sobre os alótropos do carbono e a suas principais características.

2.1.1 Diamante

No diamante, os átomos de carbono são conectados via esquema sp^3 tetrahédrico, onde cada átomo hibridizado é conectado à quatro primeiros vizinhos, também hibridizados, via formação de ligação σ de comprimento de 1.545 Å (Figura 10). A rede de diamante tridimensional tem um parâmetro de rede de 3.5670 Å e o ângulo entre as ligações é de 109.47°. A estrutura tetrahédrica e a alta densidade de carga direcionada, fornecem estabilidade as ligações. O diamante tem um *gap* de 5.4 eV, sendo portanto um isolante.

2.1.2 Grafite

O grafite consiste em uma série de folhas paralelas, chamada *grafeno*, ou planos basais, empilhados todos juntos em uma ordem ABABABAB.... Dentro de cada folha, os átomos de carbono formam um arranjo de hexágonos no qual cada átomo é ligado a outros três vizinhos via arranjo trigonal sp^2 com a formação de ligações σ muito fortes de comprimento

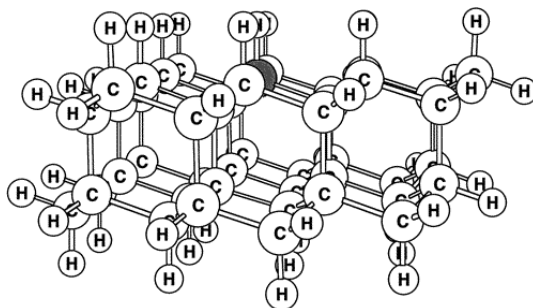


Figura 8: Estrutura atômica do diamante com um átomo de hidrogênio (átomo escuro) sobre a sua superfície.

$a = 1.421 \text{ \AA}$. O quarto elétron de valência ($2p_z$) forma uma ligação π delocalizada fora do plano, perpendicular aos planos que contêm as ligações σ . Estas ligações π sobre as folhas vizinhas de grafeno contribuem para a fraca interação entre estes planos que são separados por uma distância de 3.35 \AA . A constante de rede do cristal de grafite é igual a 2.45 \AA (Figura 9). Há doze primeiros vizinhos para um particular átomo posicionado em uma folha, e este fica em três camadas hexagonais. Os três primeiros vizinhos estão em $r_1 = a$, os outros seis ficam em $r_2 = \sqrt{3}a$ e os outros três restantes estão em $r_3 = 2a$ [30].

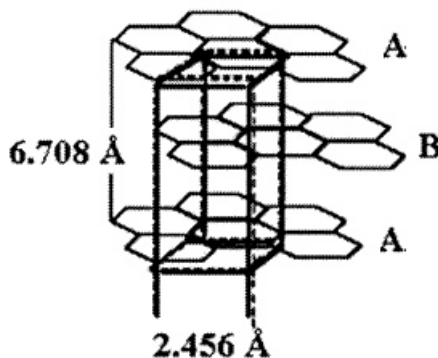


Figura 9: Estrutura atômica do grafite mostrando as configurações dos planos ABABA..., e os parâmetros estruturais.

2.1.3 Fullerenos

O fulereno consiste na molécula de C_{60} que possui simetria icosaédrica consistindo de 20 anéis hexagonais e 12 anéis pentagonais. Nesta molécula, cada átomo é ligado a outros três via o esquema de ligação sp^2 trigonal. Há, duas diferentes conexões das ligações de carbono ligando os átomos nesta molécula; as ligações duplas (comprimento 1.40 \AA) formando as junções de anéis de hexágonos, e as ligações simples (1.46 \AA), compartilhado pelos vizinhos hexágonos e pentágonos. As moléculas de C_{60} formam um cristal de fcc com a constante de rede 14.17 \AA e uma separação centro-centro de 10.02 \AA entre as

moléculas[30].

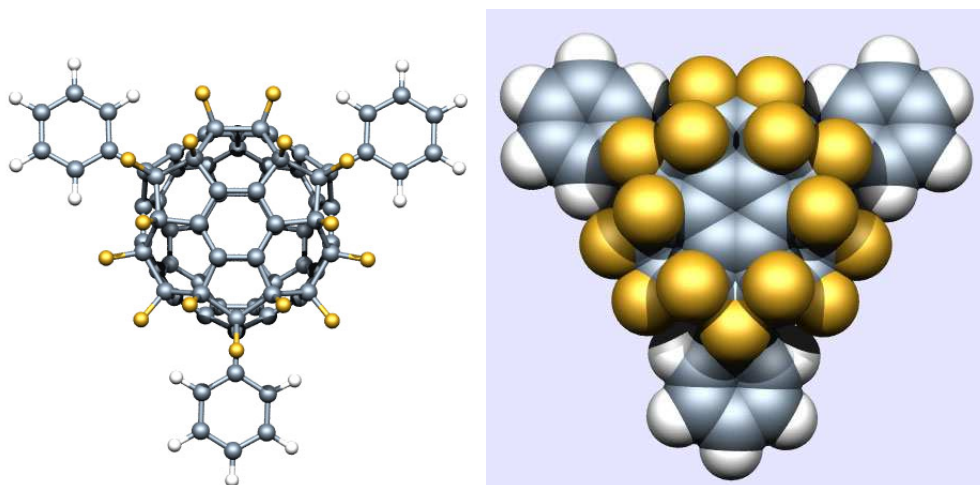


Figura 10: Estrutura atômica do fulereno funcionalizado ($C_{60}F_{15}(C_6H_5)_3$) do lado esquerdo, e a sua correspondente densidade eletrônica do lado direito.

2.2 Nanotubos de Carbono

2.2.1 Estrutura geométrica dos nanotubos

Desde a sua descoberta por Iijima [4, 5] em 1991, os nanotubos tem sido extremamente estudados nos mais amplos campos do conhecimento. Notados inicialmente na deposição sobre um eletrodo negativo durante a corrente de arqueação do grafite para a preparação de fulerenos, eles foram divididos em duas variedades bem particulares, os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT)¹ e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT)², o último consistindo de um conjunto de SWNT concêntricos alinhados uns aos outros de maneira similar a uma *Russian doll*.

A forma didática de entendermos como os nanotubos podem ser gerados é tentar visualizar uma folha de grafeno sendo enrolada em uma junção cilíndrica sem "sobras" sobre as superfícies e com um raio constante[30]. Observando a Fig.11(a)/(b) é fácil ver se escolhermos uma outra forma de enrolar a folha, por exemplo, querendo unir o topo com a base, ou o lado direito com o esquerdo, obtemos ainda um nanotubo, mas com propriedades diferentes, pois estas dependem da forma como dobramos a folha. Também é possível enrolarmos a folha deixando "sobras" sobre a superfície, porém agora obteremos uma estrutura um pouco diferente de um nanotubo conhecido como *nanoscrolls* (Figura 12).

Se tomarmos o cuidado de dobrarmos a folha em uma direção específica, de maneira à obtermos um *mapeamento-conforme* da folha 2D de grafeno sobre a superfície de um cilindro 3D, as condições de contorno próprias em torno do cilindro vão somente ser

¹Do acrônimo em inglês *single-walled carbon nanotube*

²Do acrônimo em inglês *multi-walled carbon nanotube*

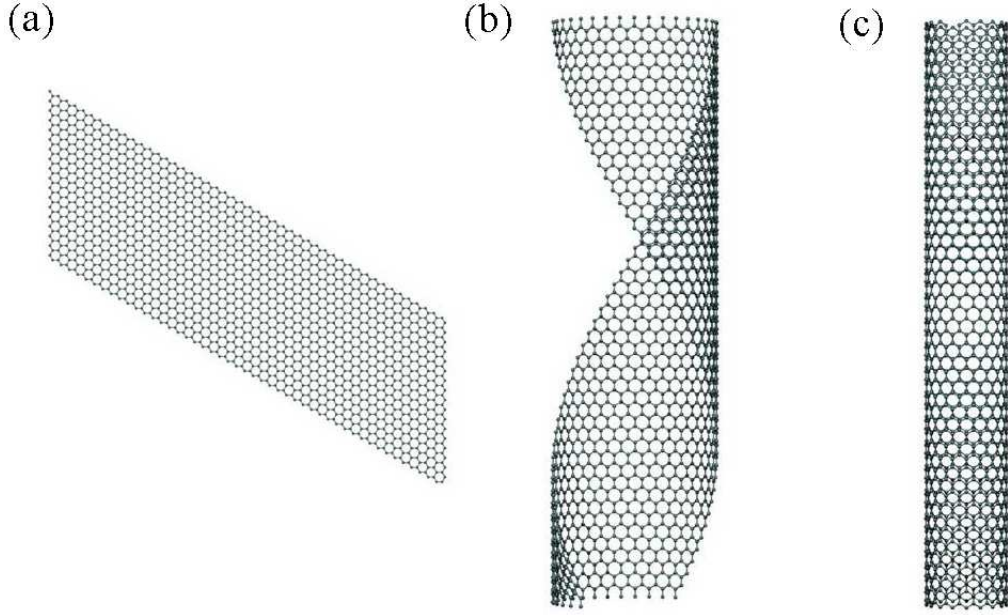


Figura 11: Folha de grafeno (a) sendo enrolada em uma direção arbitrária (b) para observarmos a dobra da folha ao longo do eixo do tubo (c).

satisfeitas se a circunferência do cilindro mapeia sobre um dos vetores da rede de Bravais da folha de grafeno, do mesmo jeito que é mostrado na Figura 13. Em adição, cada vetor da rede de Bravais, \mathbf{R} pode ser definido em termos dos dois vetores primitivos \mathbf{R}_1 e \mathbf{R}_2 para a rede do grafeno e um par de números inteiros (n_1, n_2) , de forma que tenhamos a equação (2.4).

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{R}_1 + n_2\mathbf{R}_2 \quad (2.4)$$

Note que se o eixo x no sistema de coordenada destrógiro é orientado ao longo de \mathbf{R}_1 , então \mathbf{R}_1 e \mathbf{R}_2 são dados por $\mathbf{R}_1 = a\mathbf{i}$ e $\mathbf{R}_2 = (a/2)\mathbf{i} + (a\sqrt{3}/2)\mathbf{j}$, onde $a = \sqrt{3}d_{C-C}$ é o parâmetro de rede do grafeno, e os vetores unitários \mathbf{i} e \mathbf{j} denotam os usuais vetores unitários ao longo dos eixos x e y , respectivamente. Assim, os SWCNTs podem ser contruídos simplesmente enrolando uma única folha de grafeno ao longo de um dos seus vetores \mathbf{R} da rede 2D com o raio do tubo sendo dado pela equação (2.5).

$$r = \frac{|\mathbf{R}|}{2\pi} = \frac{a}{2\pi} \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_1n_2} \quad (2.5)$$

A simetria de grupo pontual da rede de grafeno permitirá muitas formas de definir \mathbf{R} de forma equivalente para os SWCNTs. De fato, esta simetria permite que \mathbf{R} seja restrito a dobra da folha como mostrado na Figura 14, sem perda de generalidade[30]. Cada \mathbf{R} , também conhecido por *vetor quiral*, dentro da dobra define um diferente nanotubo, e todos estão definidos pelo enrolamento da folha de grafeno que pode ser gerado pelo conjunto de \mathbf{R} 's. O ângulo, Θ , medido a partir de \mathbf{R}_1 até \mathbf{R} , necessário para enrolar o vetor quiral, é denominado *ângulo quiral* para os nanotubos de carbono. Em termos de

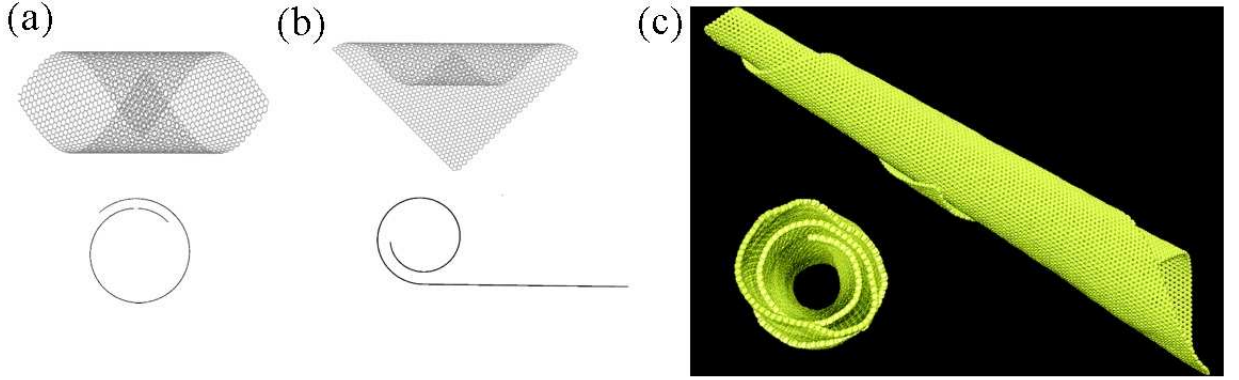


Figura 12: Grafeno sendo enrolado de forma a deixar uma ponta de folha sobre a superfície da estrutura, o que gera um *nanoscroll*. Em (a) e (b) é mostrado como as pontas podem ser arrumadas e em (c) o produto final.

n_1 e n_2 , Θ é dado pela equação (2.6).

$$\Theta = \arccos\left(\frac{\mathbf{R}_1 \cdot \mathbf{R}}{|\mathbf{R}_1| |\mathbf{R}|}\right) = \arctang\left(\frac{\sqrt{3}n_2}{2n_1 + n_2}\right) \quad (2.6)$$

O conjunto de possíveis tubos definidos por \mathbf{R} podem ser decompostos em famílias independentes, com cada membro destas famílias partilhando a mesma orientação de hexágonos em relação ao eixo do tubo e o mesmo ângulo quiral Θ . Logo, além de denominá-los por (n_1, n_2) , eles também poderiam ser nomeados por $N(q_1, q_2)$, onde (q_1, q_2) denota a família para qual (n_1, n_2) pertencem e N é o maior divisor comum de (n_1, n_2) [32]. A construção dos tubos, a partir de um mapeamento da folha de grafite, mostra que cada tubo pode ter até três inequivalentes (pelo grupo de simetria pontual) operações helicoidais derivadas dos vetores primitivos da rede do grafeno. Então, todos os SWCNTs tem uma estrutura de hélice (ou harmônica cilíndrica), e as duas famílias de tubos definidas pelos vetores \mathbf{R}_1 e \mathbf{R}_2 com ângulo quiral $\Theta = 0$ ou 30° na Figura 14 (que corresponde aos índices de translação da rede da forma $(n,0)$ e (n,n) , respectivamente) possuirão um plano de reflexão. Esta alta simetria nos SWCNTs será, portanto, denominada *aquiral*. Por conveniência, estas especiais estruturas são dadas em nome de famílias baseadas sobre a forma feita pelos mais diretos caminhos sobre as ligações C-C em torno da circunferência dos tubos. Especialmente, as estruturas tipo $(n,0)$ são chamadas de *zigzag*[33] ou *sawtooth*[34] para representarem o caminho marcado de cinza para o tubo $(9,0)$ do topo da Figura 15, e as estruturas tipo (n,n) são referidas como sendo *armchair*[33] ou *serpentina*[34] para refletirem o caminho marcado de cinza para o $(5,5)$ mostrado na base da Figura 15. Para outros valores de Θ os tubos são *quirais* e tem três inequivalentes operações helicoidais. O tubo pode ser rolado tanto acima como abaixo do plano da folha de grafeno. Estes tubos podem ser pensados como imagens de espelho um do outro, com a folha de grafeno (Figura 14) definindo o plano de reflexão. Para os tubos aquirais ele também é um plano de reflexão e os nanotubos são idênticos. Entretanto, todos os outros SWCNTs tem uma perda de simetria esquerda ou direita, e assim os tubos e suas imagens serão diferentes.

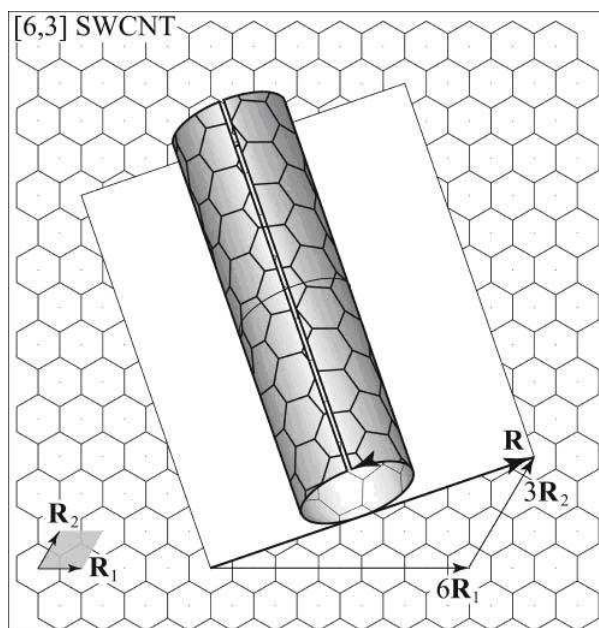


Figura 13: Folha de grafite sendo enrolada em uma direção específica para o surgimento do nanotubo quiral (6,3). Os vetores \mathbf{R}_1 e \mathbf{R}_2 são os vetores unitários da rede.

2.2.2 Estrutura eletrônica dos SWCNTs

Concorrendo com a inicial observação dos MWCNTs [5], vários físicos teóricos, independentemente, predizeram que se os SWCNTs *armchair* fossem sintetizados, eles poderiam ser metálicos [35]. Foi também demonstrado que estes tubos seriam estáveis à baixas temperaturas, quanto à uma espontânea quebra de simetria que poderia converter eles em semicondutores, assim fariam deles excelentes candidatos para um definitivo nanofio metálico[35]. Mais especificamente foi previsto que os nanotubos *armchair* com diâmetros em torno de um nanômetro seriam rígidos o bastante para evitar as distorções de Peierls para valores muito abaixo da temperatura ambiente. Isto os tornaria potencialmente polímeros 1D metálicos tais como o poliacetileno em semicondutores. Estas incomparáveis combinações de propriedades ajudaram a estimular amplamente as primeiras sínteses desses tubos e, então, medir suas propriedades, resultando, algum tempo atrás, na primeira medida experimental direta para confirmação que estes tubos, de fato, eram metálicos com excelentes propriedades de transportes[36]. A Figura 16 mostra a estrutura atômica e espectroscópica dos primeiros SWCNTs metálicos medidos. As imagens de STM nas Figs.16(a)/(b) mostram os SWCNTs sobre um substrato metálico de ouro (Au(111)) e uma marcação em linha mais escura sobre a vigente estrutura dos átomos de carbono dos tubos, com o correspondente eixo de cada nanotubo indicado por uma seta em linha mais escura. Os símbolos marcados (\bullet , \blacksquare , \blacktriangle) na Figura 16 determinam onde as medidas de $I - V$ foram efetuadas.

Com as primeiras medidas sobre os nanotubos metálicos, muito trabalho teórico foi concentrado no levantamento da estrutura eletrônica dos tubos *armchair* (n,n), com especial ênfase sobre o tubo (5,5)[35]. Cálculos de primeiros princípios foram implementados usando métodos baseados na DFT para a análise da estrutura de bandas. Assim, foi

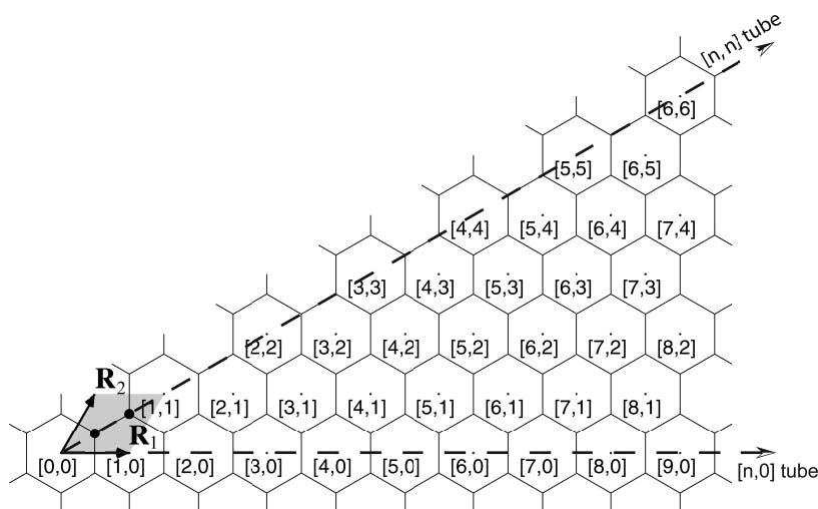


Figura 14: Possibilidades de tubos possíveis de serem obtidos quando ocorre a dobra na folha de grafeno. Os vetores primitivos da rede \mathbf{R}_1 e \mathbf{R}_2 são mostrados e o tubo (0,0) está marcando em cinza como à origem das células.

possível observar que todos os *armchair* são metálicos com duas bandas de diferentes simetrias cruzando-se aproximadamente em $k_F \simeq \pm \frac{2\pi}{3}$, com a energia de Fermi (ϵ_F) sobre este cruzamento. Estes resultados podem ser vistos na Figura 17[35].

Para a caracterização dos tubos semicondutores procedeu-se de forma conjunta, sendo que as simetrias de rotação e helicidade foram utilizadas para preverem os resultados depois observados com microscopia. A Figura 18 mostra a imagem de STM para nanotubos semicondutores colocados em feixes sobre o mesmo substrato metálico da Fig.16(a), onde agora tem-se uma clara visão da densidade de estados observadas próximas ao nível de Fermi na voltagem de 0 mV (Fig.18(b)) e como a E_{gap} varia com os diâmetros dos tubos (Fig.18(c))[37]. Pois, acreditava-se na época que amostras de nanotubos fabricadas com vaporização à laser eram principalmentes compostas de nanotubos (10,10), o que na realidade acabou-se mostrando que não, pois tem-se uma grande família de tubos podendo ter-se desde aquirais até quirais de vários diâmetros e índices (n,m)[37].

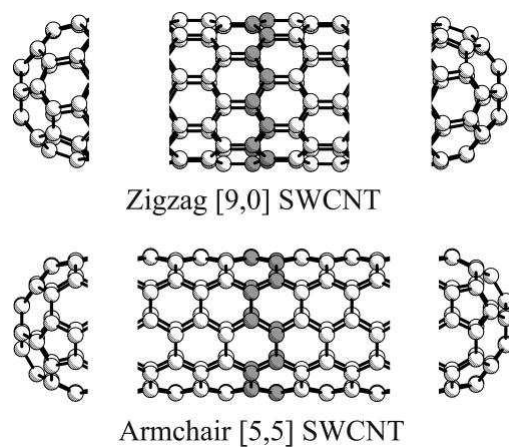


Figura 15: Exemplo de nanotubos aquirais *zigzag* (*sawtooth*) e *armchair* (*serpentina*). Os átomos marcados em cinza formam o mais direto caminho ao longo das ligações C-C em torno do tubo. A forma deste caminho dar estas estruturas seus familiares nomes.

Estes dois exemplos podem ser fechados com um hemisfério de C_{60} sobre as extremidades.

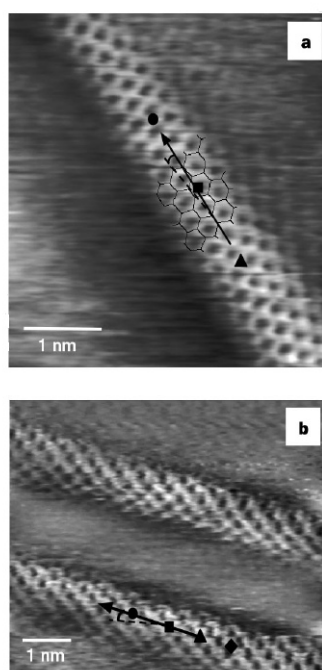


Figura 16: Imagens de STM para nanotubos metálicos sobre um substrato de Au(111), caracterizando a metalicidade destes tubos e as suas propriedades atômicas.

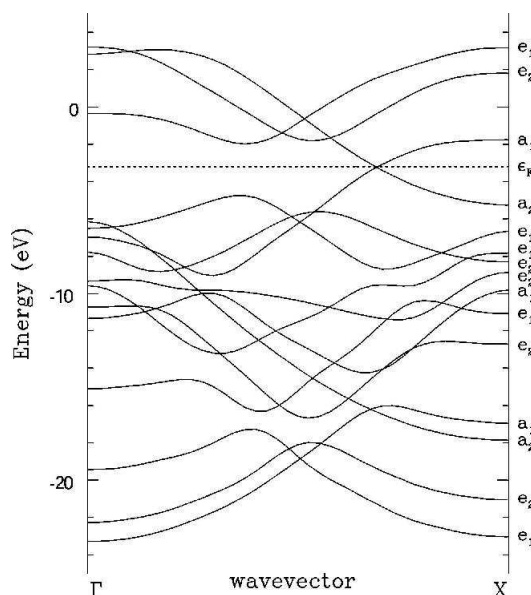


Figura 17: Estrutura de bandas para o tubo (5,5) calculado com o método DFT para a estrutura eletrônica.

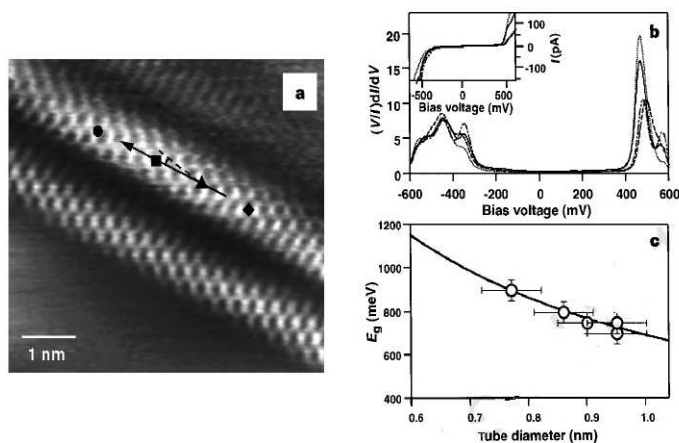


Figura 18: Estrutura atômica dos SWCNTs mostradas pela primeira vez por Lieber *et al.* (a) mostra a imagem de corrente constante de um isolado SWCNTs sobre uma superfície de Au(111) registrado com uma voltagem de 300 mV e uma corrente de tunelamento de 150 pA. A seta sólida mais escura orienta o eixo do tubo e as linhas tracejadas determinam o *zigzag* dos átomos. Em (b), a condutância normalizada, calculada e medida, $I - V$ (*inset*) a partir dos símbolos (●, ■, ▲, ◆) mostrados em (a). (c) Mostra o *plot* do *gap* de energia com o diâmetro dos nanotubos.

3 NANOTUBOS DE CARBONO SUBSTITUCIONADOS COM MONÔMEROS E DÍMEROS DE TITÂNIO

3.1 Introdução

Boa parte dos processos de síntese de SWCNTs ou MWCNTs[7] incluem uma fonte de carbono, uma fonte de calor e pelo menos um catalisador para promover a reação. O catalisador é geralmente a base de algum metal de transição, tipo Fe, Co, Ni, Ti, ou algum terra rara, tal como Y e o Gd. Em todo esse processo é de fundamental importância controlar o crescimento dos nanotubos sobre a catálise metálica como um, *a priori*, requisito para a sua manipulação e seu uso em experimentos.

Entre as muitas rotas de síntese propostas na literatura[7], a CVD (do acrônimo em inglês *Chemical Vapor Deposition*) tem atraído um amplo interesse por permitir a fabricação controlada de nanotubos sobre uma desejada arquitetura[38] - e a baixo custo, quando comparada aos outros métodos, o que lhe permite um caráter mais comercial a produção - sendo que as nanopartículas metálicas suportadas dentro do substrato são colocadas em uma solução gasosa contendo uma mistura de hidrocarbonetos (geralmente metano) e outros gases, como por exemplo o hidrogênio. O processo de crescimento é, com frequência, conduzido pela saturação das ligações dos átomos de carbono com o correspondente metal (C-metal), seguido pela separação e o surgimento de outras estruturas com base no carbono, a partir da catálise com a superfície do substrato[39]. A natureza dessas outras estruturas varia desde o carbono amorfo até os nanotubos de carbono - SWCNTs e MWCNTs- dependendo do tamanho, do tipo de catálise, do substrato, e das condições termodinâmicas específicas do experimento.

As propriedades físicas do substrato e da catálise, são conhecidas por desempenharem um papel fundamental na formação dos nanotubos de carbono. As microscopias eletrônicas tem mostrado que o crescimento é extremamente complexo, podendo o tubo crescer com um diâmetro não necessariamente igual ao diâmetro da nanopartícula na catálise¹, e este possui defeitos estruturais que poderiam levar a fabricação de vacâncias[41,

¹Existe uma dependência muito forte do tipo de metal utilizado na catálise com o correspondente

42], adsorção ou substituição dos átomos de carbono por um correspondente átomo metálico do catalisador.

Apesar dos metais catalíticos poderem ser removidos completamente, em alguns casos[43], por uma combinação de tratamentos com ácidos e sonificação[44], uma pequena quantidade de impurezas ainda permanece nos nanotubos de carbono e os metais agora estão intimamente ligados às amostras[45]. Muitos trabalhos referem-se ao fato das impurezas estarem fortemente interagindo com as paredes dos nanotubos, como um fator fundamental da não retirada destas pelos processos de purificação[46]. Assim, passam a ser reportadas como sendo responsáveis por inúmeros efeitos, até então, não observados no sistema *pristine* ou nos tubos puros, tal como o surgimento de uma grande potência térmica devido ao efeito Kondo[47, 48]², dependência anômala da resistividade com a temperatura[46]³ e redução da condutância nos tubos de uma forma quantizada [49]⁴. Em adição, as modificações das propriedades físicas e químicas sobre os nanotubos de carbono, alguns metais mostram efeitos tóxicos sobre o corpo humano quando eles são usados com finalidades médicas ou biológicas sobre o organismo vivo. Pois, um fato muito em voga atualmente é a utilidade que os nanotubos terão em áreas médicas, principalmente no transporte de drogas dentro de organismos vivos. Já que mesmo que se consiga sintetizar uma droga com propriedades específicas para uma determinada doença, ou se consiga melhorar uma fórmula antiga, garantindo uma diminuição dos efeitos colaterais sobre o paciente, estas drogas tem que possuir um sistema de transporte eficiente, garantindo que, por exemplo, o fármaco chegue com segurança a um determinado local e não ocorra a presença de efeitos sistêmicos por todo o caminho percorrido[50].

Assim, neste capítulo iremos analisar as propriedades físicas e químicas dos nanotubos de carbono (5,5) e (8,0), respectivamente metálico e semicondutor, quando submetidos ao processo de dopagem por átomos substitucionais de titânio. O Ti ($Z=22 e^-$) possui um número superior de elétrons, quando comparado ao C ($Z=6 e^-$), e uma configuração eletrônica completamente diferente para os elétrons de valência, podendo esta ser $3d^3 4s^1$ ou $3d^2 4s^2$ [51]. A característica de possuir poucos orbitais d em sua camada de valência lhe atribui propriedades notáveis, que vão desde a ser menos denso que o ferro, muito mais duro que o alumínio e quase tão resistente à corrosão quanto a platina[52], até o fato dos dispositivos baseados em titânio serem utilizados na arquitetura da *spintrônica*. Por outro lado, sua complexidade eletrônica torna-se um problema que até hoje é muito discutido e tema de sérias pesquisas em química e física do estado sólido[52].

O processo de dopagem de nanotubos, em sua totalidade, é bem rico em configurações e possibilidades, já que podemos alterar a forma como átomo substitucional irá se agregar à superfície dos tubos e assim obter resultados que apresentam uma grande vigência no conceito de funcionalização. Podendo servir de arcabouço para funcionalização de grupos

comprimento obtido, Li *et al.* mostram comprimentos da ordem de 1-2 nm, para a catálise apartir do Fe[40], enquanto que Helveg *et al.* reporta o crescimento de MWNTs para comprimentos acima de 6 nm[39]

²Tal efeito é explicado teoricamente como um resultado da interação entre os momentos magnéticos do átomo metálico e os spins dos elétrons dos átomos de carbono. E esta interação foi mostrada conduzir a um novo mecanismo de espalhamento dependente do tempo, também chamado de "*Ressonância de Kondo*", e é caracterizado por um pico bem localizado na densidade de estados, próximo ao nível de Fermi[47].

³Também creditada a um tipo de efeito Kondo presente nos nanotubos [47].

⁴Explicada pelos estados ressonantes do defeito[49].

químicos ou biológicos, em foco nas mais amplas aplicações dos nanomateriais.

Neste trabalho iremos utilizar uma regra simples para realizar a obtenção das geometrias substitucionais e a partir destas, nossa discussão será alicerçada. A regra consiste no fato de que para cada átomo retirado da parede do nanotubo existe uma vacância correspondente, podendo esta ser ocupada, ou não, por um átomo de Ti. A nomenclatura que iremos utilizar inicialmente será $\mathbf{xV} \longrightarrow \mathbf{yTi}$. Onde \mathbf{x} corresponderá ao número de vacancias \mathbf{V} na superfície do nanotubo, \mathbf{y} irá se referir ao número de átomos titânio \mathbf{Ti} substituindo os carbonos retirados. Se, por exemplo, retirarmos um átomo de carbono do nanotubo e adicionarmos um átomo de titânio à sua parede teremos uma configuração do tipo $\mathbf{1V} \longrightarrow \mathbf{1Ti}$.

Outro fato que iremos abordar, será como o átomo de Ti irá dopar o nanotubo, já que existe uma forte dependência com a geometria escolhida e a disposição espacial dos átomos de Ti sobre as paredes dos nanotubos. Pois, de acordo com medidas experimentais[22], não se sabe ao certo como os metais de transição ficam agregados as paredes do nanotubo, se eles ficam de forma isolada, ou formando dímeros ou pequenos aglomerados[53], e quais os sítios preferidos para a dopagem[54, 55]. Assim, para um entendimento completo da interação de Ti com SWNT, utilizaremos, inicialmente, monômeros e, em seguida, dímeros de titânio, em geometrias onde os átomos de titânio ficam tendendo para fora da superfície dos nanotubos - *outward geometry* - ou em geometrias onde os átomos tendem para dentro da superfície - *inward geometry*.

O estudo da dopagem substitucional de Ti em nanotubos foi realizado com cálculos de primeiros princípios fazendo uso do código SIESTA[56], que hoje consiste no *estado da arte* em cálculos *ab initio*, sendo de ampla fidelidade com os melhores resultados obtidos com ondas planas, porém de uma forma mais eficiente e barata. Dessa forma, as equações de Kohn-Sham são resolvidas de forma autoconsistente e os seus orbitais expandidos usando uma combinação linear de *pseudo-orbitais* atômicos [57, 58], muito similar com a que Sankey e Niklewski[59] propuseram em seus cálculos. Para descrever o termo de troca e correlação utilizamos a aproximação LDA (tal como foi parametrizada por Perdew e colaboradores[60] e fundamentada nos trabalhos seminiais de Cerpeley e Alder[28]) - e a aproximação GGA (agora levando em conta termos até a segunda ordem na expansão do gradiente da densidade e efeitos de correlação não-locais [61, 62]). Em todos os cálculos usamos um conjunto de base dupla- ζ , aumentada por uma função de polarização[63].

Utilizamos *pseudopotenciais* de norma conservada, visto que as funções de onda dos elétrons localizados no núcleo ficam praticamente inalteradas quando colocadas em um diferente ambiente químico, e que a principal contribuição às ligações químicas é forçar a ortogonalidade aos estados nucleares. Portanto, o potencial atômico *verdadeiro* pode ser substituído por um *pseudopotencial* que reproduz o comportamento de todos os elétrons fora do núcleo, mesmo quando o átomo é colocado em diferentes ambientes químicos[2]. Para o *grid* de integração no espaço real para a densidade de carga foi usada um raio de corte de 150 Ry. Utilizamos 13 pontos *k*'s Monkhorst-Pack[64]⁵ ao longo do eixo do tubo para realizar as integrações na zona de Brillouin. Utilizamos um *energy shift* de 0.05 eV que reproduz com grande eficiência cálculos com ondas planas. A geometria relaxada dos tubos foi obtida pela minimização da energia total calculando as forças

⁵Os pontos Monkhorst-Pack são extremamente importantes pois eles fornecem uma forma rápida e eficiente para integração de funções periódicas no espaço recíproco, podendo ser sobre áreas específicas ou toda ela.

de Hellmann-Feynman[65] e utilizando-se as correções de Pulay[66]⁶. As otimizações estruturais foram efetuadas usando um algoritmo de gradiente conjugado[56] até que as forças residuais possuíssem um valor menor que 0.05 eV/\AA .

As propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas foram determinadas pela análise da estrutura de bandas, da densidade de estados - podendo ser localizada sobre um dado nível ou sobre um determinado átomo - da população de Mulliken[29], no estudo da geometria mais estável que o sistema alcançou - analisando comprimentos de ligações, ângulos, distorções radiais da superfície dos tubos e energia de formação do sistema - e pelo cálculo da magnetização. Apresentamos, a seguir, os resultados obtidos com as dopagens nos nanotubos metálicos e semicondutores.

3.2 Dopagem tipo $1V \longrightarrow 1Ti$ em nanotubos de carbono

Seguindo a regra definida na introdução desse capítulo, vamos retirar um átomo de C de cada nanotubo, (5,5) e (8,0), de modo analisar os efeitos sobre as propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas dos tubos substituídos com Ti, comparando as principais características de cada geometria e o funcional utilizado (LDA ou GGA).

3.2.1 Propriedades Estruturais

Na dopagem tipo $1V \longrightarrow 1Ti$ utilizamos supercélulas dos tubos *armchair* (5,5) e *zigzag* (8,0) com 60 e 64 átomos, diâmetros de 6.78 e 6.26 Å e tubos com comprimentos de 7.40 e 8.52 Å, tal como é mostrado nas Figuras 19 e 20, respectivamente. Podemos observar duas visões geométricas das supercélulas em *outward geometry* (Fig.19(a)/(b) para o (5,5) e Fig.20(a)/(b) para o (8,0)) e *inward geometry* (Fig.19(c)/(d) para o (5,5) e Fig.20(c)/(d) para o (8,0)). Nas duas supercélulas temos uma separação lateral de 40.0 Å entre os centros dos tubos, e o correspondente comprimento dos nanotubos (7.38 Å para o (5,5) e 8.52 Å para o (8,0)) entre os átomos de Ti, de forma que o *SWCNT + Ti* não interagirasse com as suas imagens periódicas quando realizássemos as condições de contorno.

Para se obter um entendimento da substituição química, vamos estudar em detalhes as propriedades estruturais dos sistemas em seu estado mais estável onde o átomo de Ti substitui um átomo de C, localizando um defeito no tubo. É encontrado que nas duas geometrias, e em ambos os tubos, ocorre uma distorção radial do átomo de Ti (*bump*), podendo esta ser externa (*outward geometry*) ou interna (*inward geometry*), à superfície, e a deformação se propaga para os vizinhos mais próximos do átomo de Ti ocorrendo uma modificação local da curvatura dos tubos, deixando de um aspecto circular para oval. Os parâmetros estruturais para o *armchair* (5,5) podem ser vistos na Tabela 1 e para o *zigzag* (8,0) na Tabela 2.

⁶A aproximação de Pulay é uma generalização da fórmula de Hellmann-Feynman para o caso que os orbitais atômicos não mudam a forma quando eles se movem com os núcleos, e possui uma estreita relação com o formalismo DFT, alicerçado na matriz densidade[67]

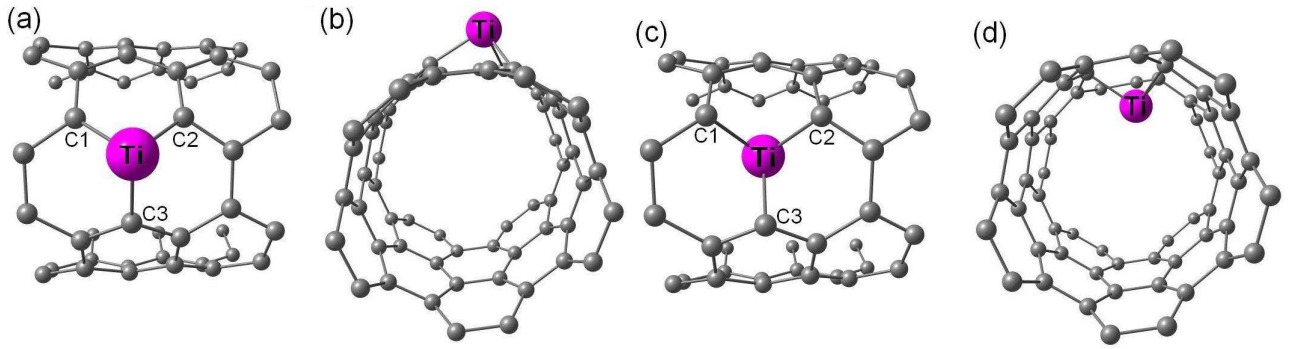


Figura 19: Estrutura atômica da supercélula do nanotubo de carbono (5,5) substitucionado com um átomo de Ti, nas geometrias *outward* - (a)/(b) - e *inward* - (c)/(d) - respectivamente. Sendo os átomos C1, C2 e C3 os correspondentes primeiros vizinhos do átomo Ti.

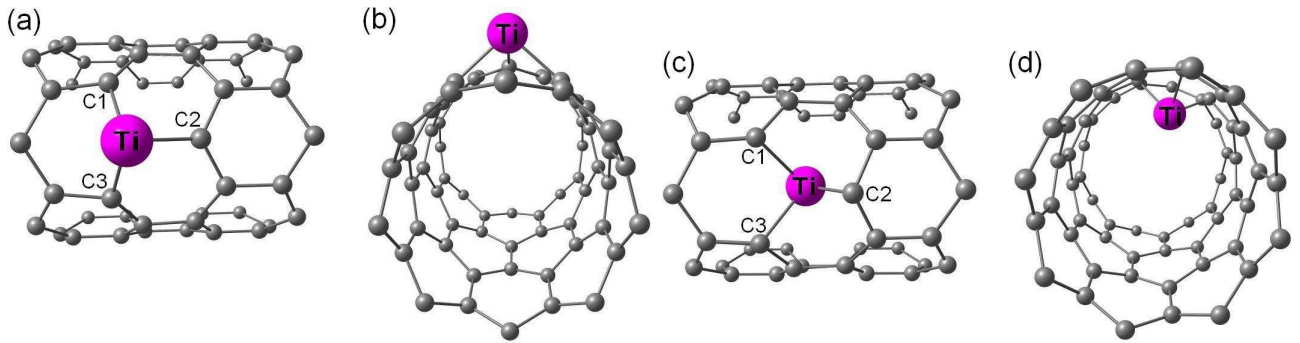


Figura 20: Estruturas atômicas das supercélulas do nanotubo de carbono substitucionado com um átomo de Ti para o tubo (8,0) com 64 átomos, nas geometrias *outward* - (a)/(b) - e *inward* - (c)/(d) - respectivamente. Sendo os átomos C1, C2 e C3 os correspondentes primeiros vizinhos do átomo Ti.

É interessante observar que em ambos nanotubos e geometrias, temos ângulos C-Ti-C desviando-se significativamente do ângulo padrão de hibridização sp^2 , 120° . Isto indica que os átomos de carbono próximos ao defeito (C1,C2,C3) mudam a sua hibridização de sp^2 para sp^3 o que leva a uma rehibridização dos orbitais confinados. Com essa mudança o átomo de Ti ($Z=22 e^-$), que além de ser maior que o átomo de C ($Z=6 e^-$) e possuir orbitais de caráter d , é obrigado a se acomodar sobre uma estrutura tipo- sp^2 de forma a ainda permanecer estável, surgindo então o efeito da distorção radial que aparece nas duas regiões fora das lamelas de carbono, possibilitando assim os deslocamentos *outward* (Fig.19/20(b)) e *inward* (Fig.19/20(d)). Esse resultado é muito parecido com o observado por Ushiro *et al.*[22], por Adriotis *et al.*[68] e mais recentemente pelo nosso grupo[21] para o outro metal de transição Ni substitucionado em nanotubos de carbono, onde em todos os trabalhos é visto a formação de uma estrutura híbrida *SWCNT + Ni* com distorções radiais à superfície dos SWCNTs.

Os comprimentos das ligações Ti-C também acompanham o efeito das distorções radiais, adicionadas ao fato do elevado raio covalente do Ti e a forma como os orbitais s e p vão se combinar com os orbitais d para gerarem as novas ligações. Desta forma,

Tabela 1: Parâmetros estruturais e energias de formação para o SWCNT (5, 5) + Ti . Distâncias, distorções radiais e ângulos são definidos na Fig.19(a)/(c). O valor positivo nas deformações radiais indica que o átomo de Ti deslocou-se para a região externa à superfície do tubo/e vice-versa. O valor positivo nas energias de formação ($E_{form(1)}$ e $E_{form(2)}$) indica um comportamento endotérmico/vice-versa.

Propriedades	<i>Outward Geometry</i>		<i>Inward Geometry</i>	
	LDA	GGA	LDA	GGA
Ligação Ti-C:				
Ti-C1/Ti-C2/Ti-C3 (Å)	1.91/1.91/1.95	1.92/1.92/1.99	1.87/1.87/1.94	1.87/1.90/1.96
Ângulo C-Ti-C:				
C1-Ti-C2/C1-Ti-C3/ C2-Ti-C3($^{\circ}$)	83.3/91.4/91.4	81.5/92.0/92.0	88.0/93.1/93.1	86.5/95.5/90.0
Distorção Radial (Å)	+1.22	+1.20	-1.10	-1.19
$E_{form(1)}$ (eV)	+3.44	+2.70	+4.52	+4.17
$E_{form(2)}$ (eV)	-4.25	-4.22	-3.18	-2.76

Tabela 2: Parâmetros estruturais e energias de formação para o SWCNT (8, 0) + Ti . Distâncias, distorções radiais e ângulos são definidos na Fig.20(a) e na Fig.20(c). O valor positivo nas deformações radiais indica que o átomo de Ti deslocou-se para a região externa à superfície do tubo/vice-versa. O valor positivo nas energias de formação ($E_{form(1)}$ e $E_{form(2)}$) indica um comportamento endotérmico/e vice-versa.

Propriedades	<i>Outward Geometry</i>		<i>Inward Geometry</i>	
	LDA	GGA	LDA	GGA
Ligação Ti-C:				
Ti-C1/Ti-C2/Ti-C3 (Å)	1.93/1.93/1.92	1.95/1.95/1.93	1.96/1.96/1.82	1.95/1.95/1.85
Ângulo C-Ti-C:				
C1-Ti-C2/C1-Ti-C3/ C2-Ti-C3($^{\circ}$)	94.0/85.5/85.5	93.3/85.3/85.3	87.0/93.1/93.1	97.0/93.2/93.2
Distorção Radial (Å)	+1.19	+1.26	-1.09	-1.12
$E_{form(1)}$ (eV)	+3.42	+3.00	+4.41	+4.55
$E_{form(2)}$ (eV)	-4.28	-3.92	-3.29	-2.38

inicialmente temos um comprimento C-C de 1.44 Å para o nanotubo puro, para um valor médio da ligação Ti-C no sistema (5,5) + Ti de 1.92 Å (*outward*) e 1.89 Å (*inward*) - para LDA - e 1.94 Å (*outward*) e 1.91 Å (*inward*) - para GGA. Já no tubo (8,0) + Ti encontramos um valor médio de comprimento de 1.92 Å (*outward*) e 1.94 Å (*inward*) - ambos para LDA e GGA. Esses resultados se aproximam do valor visto no carbeto de titânio (TiC) na forma *bulk*[69], obtido por meio técnicas de raios X e com cálculos de primeiros princípios[70].

As energias de formação foram calculadas levando em conta a equação (3.1), onde $E_{tubo+Ti}$ é a energia total do tubo dopado com Ti ($SWCNT + Ti$), E_{tubo} é a energia total do tubo puro, μ_C é o potencial químico para o átomo C no SWCNT infinito. Do ponto de vista físico-químico, essa equação nos mostra que a energia necessária para formarmos o sistema $SWCNT + Ti$ é um balanço da soma de todas as entalpias relativas às ligações rompidas na reação, menos à das ligações formadas. Onde iremos convencionar que todos os valores $E_{form} > 0$ e para $E_{form} < 0$ correspondem à uma possível reação endotérmica e exotérmica, respectivamente. Para o potencial químico do Ti (μ_{Ti}) nós consideramos duas situações diferentes: (1)(μ_{Ni}) calculado a partir do Ti -*bulk* com estrutura hcp e (2)(μ_{Ni}) calculado a partir do Ti no estado atômico (mais precisamente no estado fundamental $3d^2 4s^2 -3F$ [71]), reportados no cálculo da energia de formação $E_{form(1)}$ e $E_{form(2)}$, respectivamente, tal como pode ser observado nas Tabelas 1 e 2.

$$E_{form} = E_{tubo+Ti} - E_{tubo} - \mu_{Ti} + \mu_C \quad (3.1)$$

A razão pela qual usamos tanto os valores do μ_{Ti} no estado *bulk*, como no estado atômico, reside no fato de nos permitir trabalhar em um amplo intervalo de energias, pois podemos saber como as interações com os nanotubos irão se comportar estudando os dois extremos onde o Ti pode ser encontrado na natureza, desde a situação mais estável energeticamente (Ti *bulk*), até a mais instável (Ti atômico).

Comparando as $E_{form(1)}$, a partir das Tabelas 1 e 2, para a mesma geometria em LDA e GGA, mas nos diferentes tubos (5,5) e (8,0), vemos que o valor mais positivo da energia de formação alcançado está no *armchair* (5,5), em LDA, com $E_{form(1)} = +3.44$ eV - *outward* e para a geometria *inward* obtemos $E_{form(1)} = +4.55$ eV, para o *zigzag* (8,0) em GGA. Ambos valores encontrados constituem uma dificuldade experimental na confecção desses sistemas, quando comparados a temperatura ambiente média de 300 K (ou o equivalente valor de energia $E_{term.} = 25.85 \cdot 10^{-3} eV$), o que nos mostra o grande caráter endotérmico do sistema, ou seja teríamos que fornecer uma quantidade equivalente de calor para que pudéssemos sintetizar os $SWCNT's + Ti$, partindo desde a formação do defeito, com a quebra das ligações C-C sp^2 e a conseqüente formação das novas ligações Ti-C de caráter dsp^3 , até a substituição de um átomo de C por um correspondente átomo de Ti. De posse disso, podemos afirmar que é mais difícil formar o sistema com um átomo de Ti na geometria *inward* do que na geometria *outward*, visto a grande diferença de energia entre elas.

Para a situação com $E_{form(2)}$ obtemos valores negativos para a energia de formação, pois embora os valores relativos entre os tubos *armchair* (5,5) e o *zigzag* (8,0) sejam próximos, eles estabelecem uma ampla distância da estrutura *bulk* do Ti em valores consideráveis de eV's e agora temos a viabilidade dos sistemas propostos, visto que a variação dos calores de formação é negativa, de $E_{form(2)} = -2.76$ eV até $E_{form(2)} = -4.28$ eV, e

a mudança para exotérmica do balanço reacional de energia. Mesmo com a mudança do tipo de potencial químico utilizado, ainda obtemos a mesma conclusão vista no cálculo da energia de formação a partir do potencial para $E_{form(1)}$, onde a geometria *outward* é a que requer menor quantidade de calor para ser constituída. Note que agora não precisaríamos mais romper as ligações do Ti na estrutura *bulk* e isso conseqüentemente nos fornece um menor valor para o potencial químico na situação Ti atômico. Isso nos permite inferir que dependendo de qual estrutura partimos para o fornecimento dos átomos de Ti na reação, torna-se muito mais difícil ou muito mais fácil superarmos a barreira energética no processo de crescimento desses sistemas dopados, sem a utilização de outros métodos para promover o ciclo reativo[72].

3.2.2 Propriedades Eletrônicas

Compatível com a deformação local mostrada na Fig.19(b)/(d) e na Fig.20(b)/(d), o átomo substitucional de Ti induz significativas mudanças nas propriedades eletrônicas do SWCNT. A Figura 21 mostra as estruturas de bandas dos tubos (5,5) e (8,0), puros e dopados com Ti, nas geometrias *outward* e *inward*. As bandas levam em consideração os spins totais *spin up*+*spin down*. Podemos ver que o tubo metálico (5,5) dopado apresenta um *gap* em torno de 0.24 eV (*outward*) e 0.31 eV (*inward*), onde, anteriormente, os níveis ligante- π e antiligante- π cruzavam-se, evidenciando uma quebra na simetria translacional e rotacional do tubo. Visto que um nanotubo isolado do tipo (n,n) possui n planos imagens contendo o eixo do tubo, quando introduzimos uma impureza ou interações externas ao tubo, alguns planos e operações de simetria passam a não mais existir, e onde inicialmente o estado ligante- π era par e o estado antiligante- π era ímpar, ambos quanto a mudança do sinal da função de onda, passam a não mais possuir um caráter tão facilmente distinguível. O resultado disso é a perda de certas operações de simetria e a conseqüente quebra de degenerescência observada na Figura 21 para as bandas eletrônicas.

O tubo (8,0) dopado com Ti ainda continua comportando-se como semicondutor, mas com um *gap* menor. O *gap* para o tubo puro (8,0) é de aproximadamente 0.63 eV na aproximação LDA, reduzindo-se para 0.47 eV (*outward*) e 0.53 eV (*inward*). Esse comportamento é em partes devido ao *strain* aplicado pelo Ti sobre a superfície do nanotubo quando este relaxa nas duas geometrias mostradas na Fig.20(b) e Fig.20(d), pois temos uma modificação local do arranjo estrutural dos átomos permitindo uma metalização do sistema.

Os níveis que aparecem logo acima e abaixo do nível de Fermi para os tubos (5,5) e (8,0) na geometria *outward* ((a) e (b) na Figura 21) são níveis hibridizados entre os orbitais $4s$ e $3d$ do Ti, com os orbitais $2p$ do carbono, sendo que o efeito mais dominante dos orbitais d sobre essa geometria aparece sobre o primeiro estado na banda de condução (a) no tubo (5,5), e no estado que vêm logo após (a) no tubo (8,0), ambos tem predominate caráter $3d_{xz}$. A alta dispersão que estes níveis possuem é uma conseqüência da forte interação entre o átomo de Ti e os estados do nanotubo.

Os níveis ((c) e (d)) (Figura 21) que aparecem acima e abaixo do nível de Fermi para a geometria *inward*, no (5,5) e no (8,0), são preferencialmente s e p do carbono com influência dos orbitais do metal, mas agora com uma maior dispersão em relação a geometria anterior, decorrente da diminuição espacial que o átomo de Ti tem para se

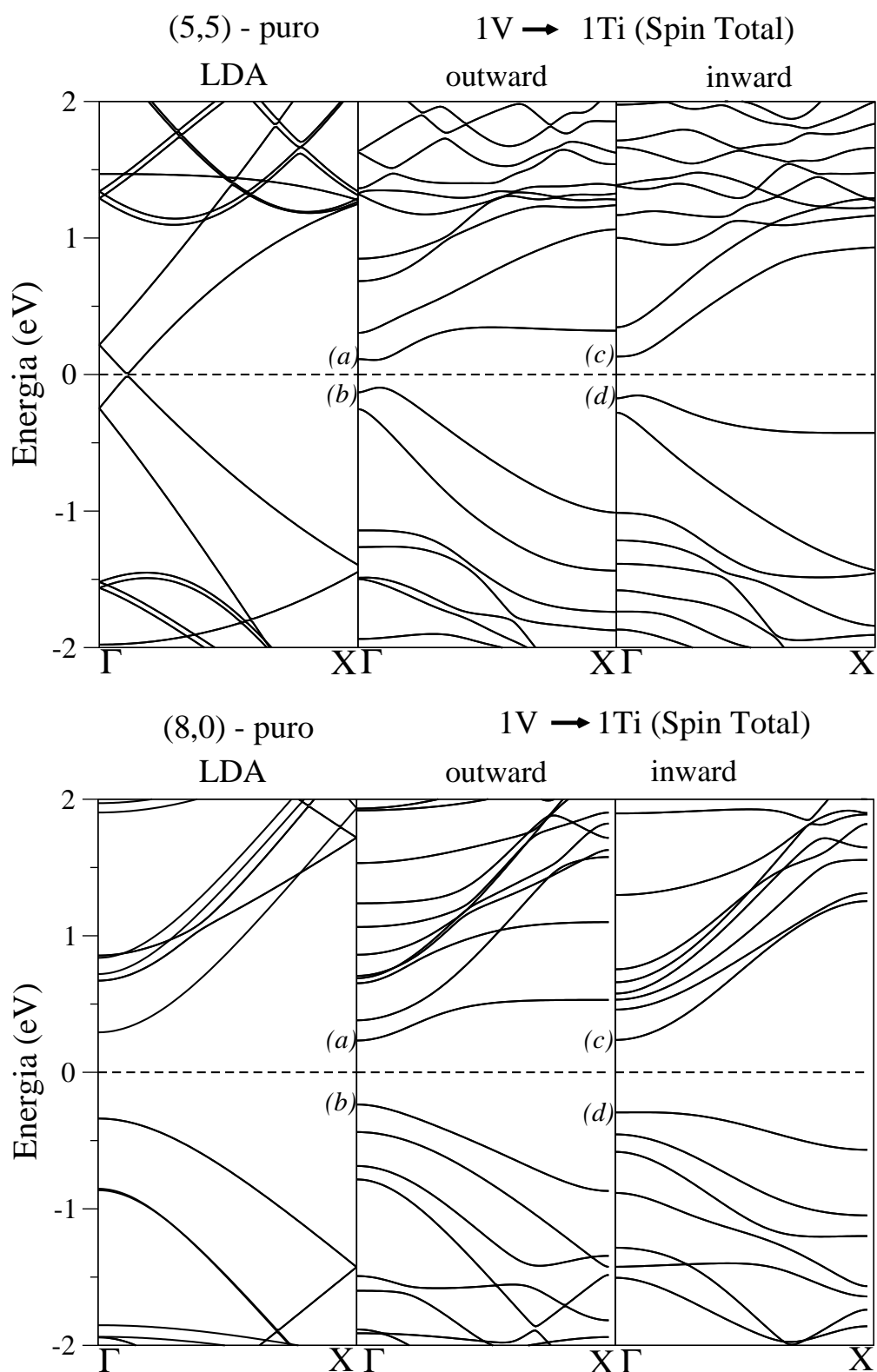


Figura 21: Estrutura de bandas para os tubos (5,5) e (8,0) nas geometrias *outward* e *inward*, em LDA. As linhas tracejadas representam o nível de Fermi, as letras (a), (b), (c) e (d) estão marcando os níveis de energia que serão plotados em correspondência com a densidade de estados localizada (LDOS) (Figura 23 e Figura 24) restrita ao ponto Γ .

acomodar sobre a superfície do nanotubo e do conseqüente aumento das interações com os primeiros vizinhos de C. Esse é também o fato que explica a maior transferência de carga na geometria *inward* do orbital $4s$ para o orbital $3d$ (Tabela 3), ficando agora essa configuração com uma carga média (em relação aos tubos (5,5) e (8,0), e quanto aos funcionais de troca e correlação, LDA e GGA) de $4s^{0.364}$, o que demonstra clara diferença ao valor médio de $4s^{0.531}$ para a outra geometria. Um comentário válido é que a quantidade de elétrons adicional no orbital $3d$, em qualquer uma das geometrias ou dos tubos, não é completamente proveniente do subnível $4s$, visto que os elétrons de outros orbitais também participam na transferência de carga (Tabela 3), evidenciando o efeito de camada aberta para os metais de transição.

Essa discursão pode ser mais abrangente se observarmos a população de Mulliken[29] para a transferência de carga entre a impureza e o tubo (Tabela 3), de forma que obtemos sempre a transferência do átomo Ti para o tubo, assim os maiores valores calculados vêm da geometria *inward*, em qualquer um dos tubos *armchair* (5,5) ou *zigzag* (8,0), ou nas aproximações do funcional de troca e correlação (LDA ou GGA). Observando a Fig.19(c) e a Fig 20(c) vemos que, embora o número de ligações formadas Ti-C permaneça o mesmo (o número de coordenação do Ti mantém-se constante $N_{coord.} = 3$), temos uma área muito mais acessível para troca de carga no interior do tubo do que do lado externo, pois temos uma região de *confinamento*⁷ para esse tipo de geometria, o que possibilita uma maior liberdade para os portadores de carga do Ti hibridizarem com os dos átomos de carbono, e os orbitais do metal possam agora se acomodar sobre a vacância.

É interessante notar que na transferência de carga do Ti participam, além dos orbitais da camada de valência $4s-3d$, os orbitais mais internos da estrutura eletrônica do metal, mas que ainda são relevantes no estabelecimento das propriedades físicas e químicas⁸, tal como pode ser visto na Tabela 3.

Podemos perceber que existe uma transferência de carga muito forte dos orbitais tipo- $4s$, podendo ser para os outros orbitais do átomo de Ti, como por exemplo o orbital $4p$ que agora possui carga, ou para os orbitais do carbono (s ou p). Acompanhado de um pequeno preenchimento dos subníveis $3d$, decorrente da polarização dos elétrons para subníveis mais externos, ficando os orbitais restantes praticamente inalterados. Isso nos levar a concluir que o fato do orbital $4s$ possuir uma simetria esférica em seu arranjo espacial, e em vista da sua não localidade, o possibilita a interagir de forma mais efetiva com os outros estados. Podendo agora a carga contida nos estados $4p$ ser proveniente do orbital $4s$, ou de outro orbital adjacente, seja do C ou do Ti. A transferência de carga do átomo de Ti para os nanotubos é alta chegando até $+1,2 e^-$, o que estabelece uma ligação de caráter covalente em Ti-C.

⁷Geralmente as interações de moléculas e átomos partindo do interior do tubo para a superfície, são muito mais pronunciadas do que se partíssemos do lado externo. Este é uma fato bem conhecido da literatura como um tipo de efeito de confinamento, onde agora o agente exterior sofreria interações com todos os átomos de carbono do tubo, na área superficial que ele cobre.

⁸Para os cálculos *ab initio*, os metais de transição são considerados um grande problema, e em alguns casos um verdadeiro desafio, na obtenção das propriedades eletrônicas apartir dos métodos de geração de pseudopotenciais para funções de onda do tipo d . Isso surge pois os métodos de parametrização possuem não-unicidade para modelos generalizados e a grande diferença entre os orbitais de valência, podendo ser delocalizados (estados s e p) ou localizados (estados d), assim faz com que não tenhamos um único caráter sobre o cálculo do *pseudopotencial*. Os efeitos de troca e correlação tornam-se extremamente relevantes em orbitais altamente localizados, conduzindo à fenômenos coletivos que incluem interações que são dependentes dos tipos de orbitais e de como eles serão ocupados[73].

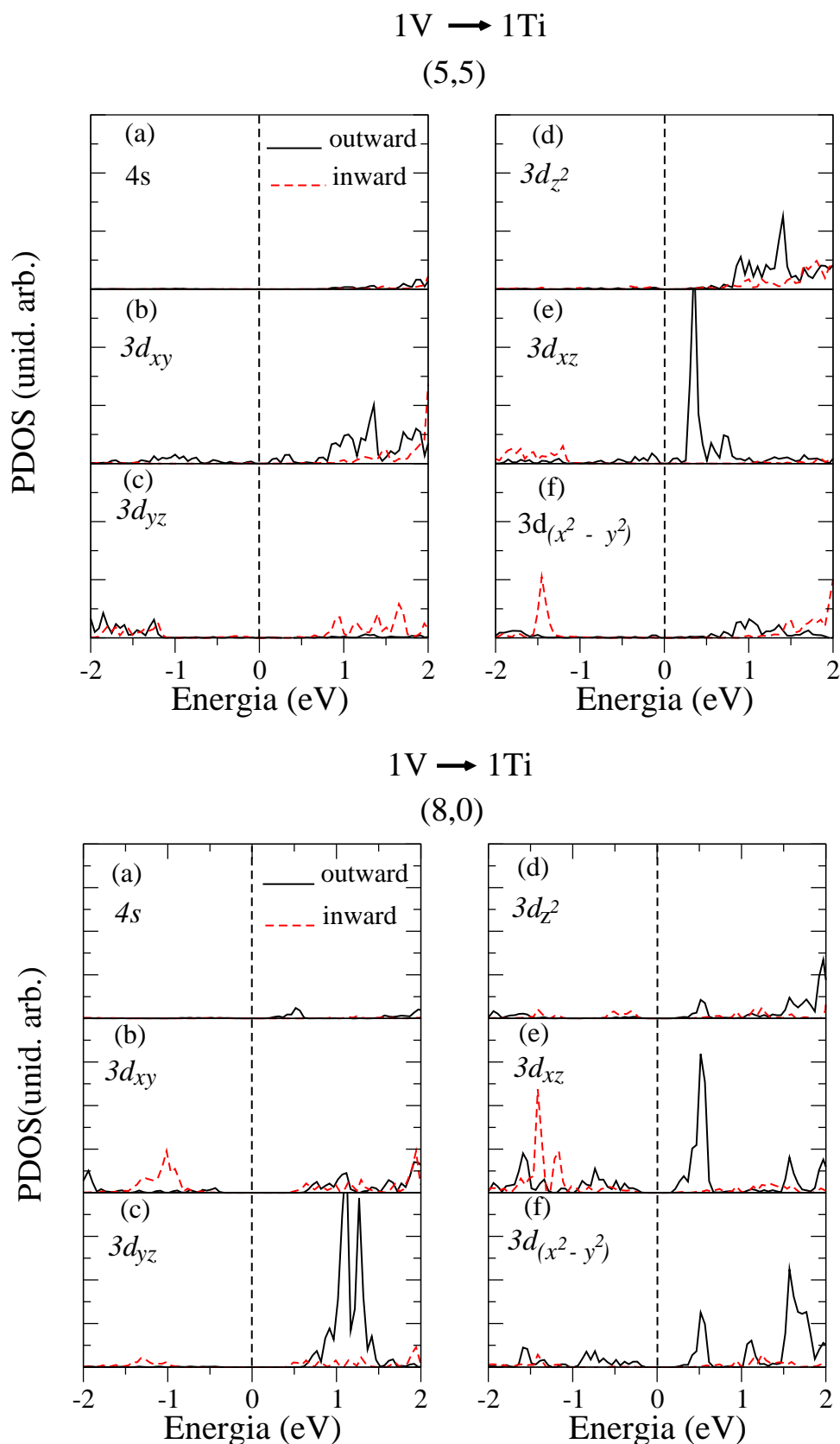


Figura 22: Densidade de estados projetada no átomo de Ti sobre os estados $l=0$ e $l=2$ nas geometrias *outward* e *inward* nos tubos (5,5) e (8,0). A coordenada z corresponde ao eixo do tubo enquanto que x e y referem-se aos eixos da região circunferencial. A linha vertical tracejada corresponde ao nível de Fermi.

Tabela 3: População de Mulliken para o átomo de Ti substitucionado nos tubos (5,5) e (8,0), nas geometrias *outward* e *inward* e nos funcionais LDA e GGA. A separação dos orbitais leva em conta os estados de *spin up + spin down*. O sinal positivo na carga transferida $Q_{transfer.}$ representa que o átomo de Ti perdeu carga.

	<i>Outward Geometry</i>				<i>Inward Geometry</i>			
	LDA		GGA		LDA		GGA	
	(5,5)	(8,0)	(5,5)	(8,0)	(5,5)	(8,0)	(5,5)	(8,0)
3s	1.996	1.996	1.994	1.996	1.992	1.990	1.992	1.990
3p	5.782	5.964	5.968	5.970	5.960	5.960	5.964	5.964
4s	0.566	0.526	0.532	0.520	0.372	0.356	0.364	0.364
3d	2.494	2.486	2.458	2.464	2.430	2.404	2.412	2.342
4p	0.034	0.034	0.030	0.030	0.038	0.044	0.038	0.040
$Q_{transf.}$ (e^-)	+0.948	+1.000	+1.000	+1.260	+1.210	+1.250	+1.240	+1.300

O comportamento descrito na estrutura de bandas para o monômero de Ti substituindo um átomo de carbono nos SWNT's, pode ser visto mais claramente na Figura 22 para as densidades de estados projetadas (PDOS) nos átomos de Ti, para os orbitais com $l=0$ e $l=2$. A PDOS mostra que existem comportamentos muito parecidos aos dois nanotubos e nas duas geometrias de dopagem, quando comparamos os mesmos orbitais. Isso nos diz que embora estejamos trabalhando com nanotubos de características eletrônicas bem distintas, conseguimos recuperar um comportamento comum após a substituição pelo átomo de Ti. Por exemplo, os estados para $l = 0$ ($4s$) não exibem nenhuma população para os estados ocupados, pois a pouca contribuição está localizada acima do nível de Fermi, tendo estes estados uma pequena dispersão. Para o orbital $3d_{xy}$ surgem poucas diferenças, como a localização de alguns estados no (8,0)-*inward* no intervalo de -0.75 eV até -1.50 eV, e um estado bem localizado em torno de -1.8 eV na geometria *outward*, com uma contribuição mais pronunciada somente para banda de condução. Para os orbitais $3d_{yz}$ e $3d_{z^2}$, tem-se uma maior dispersão localizada na banda de condução, sendo que os estados na geometria *inward* tem pouca contribuição. Para o estado $3d_{xz}$ surge um pico bem localizado na geometria *outward*, para os dois tubos, e esta é a contribuição dominante a que nos referimos, ao nível acima de (a) (Figura 21) para o tubo (8,0), e o nível (a) (Figura 21) no tubo (5,5), quando realizamos a análise da estrutura de bandas. E finalmente, o orbital $3d_{x^2-y^2}$ que não contribui com estados próximos ao nível de Fermi para nenhum dos nanotubos, evidenciando que para essa região existe uma ampla contribuição dos estados do carbono na formação dos estados eletrônicos do sistema substitucionado.

As Figuras 23 e 24 mostram as densidades de estados localizadas para os níveis marcados em cada *plot* na estrutura de bandas correspondentes (Figura 21). Ou seja, cada ítem da Figura 23 ou 24 corresponde ao nível marcado na estrutura de bandas do tubo que lhe deu origem. Assim, o cálculo ficou restrito ao ponto Γ ($\mathbf{k} = \mathbf{0}$) e aos estados próximos ao nível de Fermi, pois estes possuem uma específica simetria e seu acoplamento com os monômeros de titânio é sensível a orientação do metal. Se comparamos os

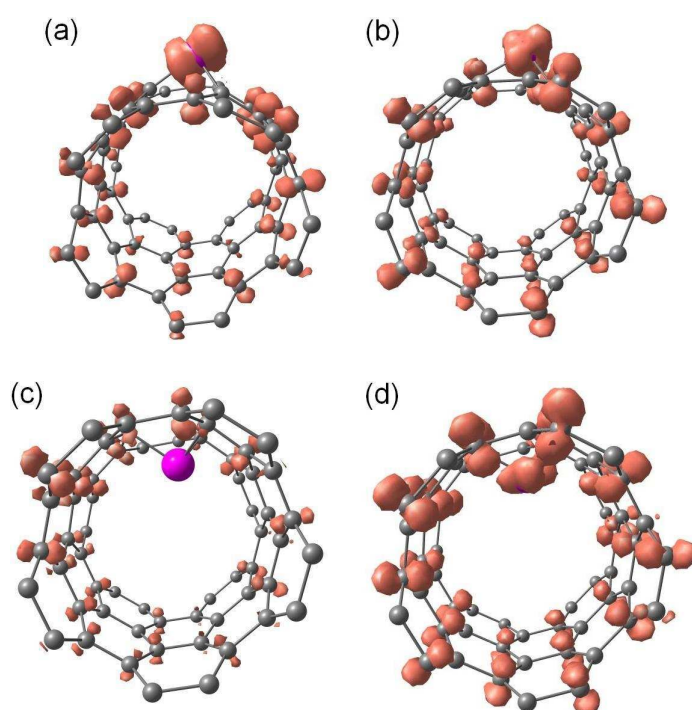


Figura 23: Densidade localizada de estados para os níveis marcados na estrutura de bandas do tubo (5,5) (Figura 21), respectivamente na mesma ordem que os *plots* são arranjados. As superfícies de isodensidade tomam um valor máximo de $0.00009 e^-/\text{\AA}^3$.

níveis de energia (a) e (b) (Fig.23/24(a)/(b)) provenientes do Ti no (5,5)-*outward*, com os mesmo níveis no (8,0)-*outward* vemos que existe um forte caráter covalente nas ligações Ti-C, com o surgimento de uma rehibridização entre os orbitais do Ti e os do C que se propagam por todo o nanotubo. Enquanto que para a geometria *inward* ((5,5) e (8,0)), o estado marcado com (c) (Fig.23/24(c)) possui a característica de não influenciar o Ti, sendo este estado puramente originário dos orbitais sp^2 dos carbonos. Para o estado (d) (Fig.23/24(d)), vemos que existe a forte contribuição dos orbitais de caráter $3d$ do Ti, com a conseqüente rehibridização com os orbitais sp^2 do C, sendo que para o nanotubo (5,5) a carga concentra-se mais fracamente sobre o átomo de Ti espalhando-se sobre todo o tubo, enquanto que para o nanotubo (8,0) concentra-se fortemente sobre o Ti e nos primeiros vizinhos.

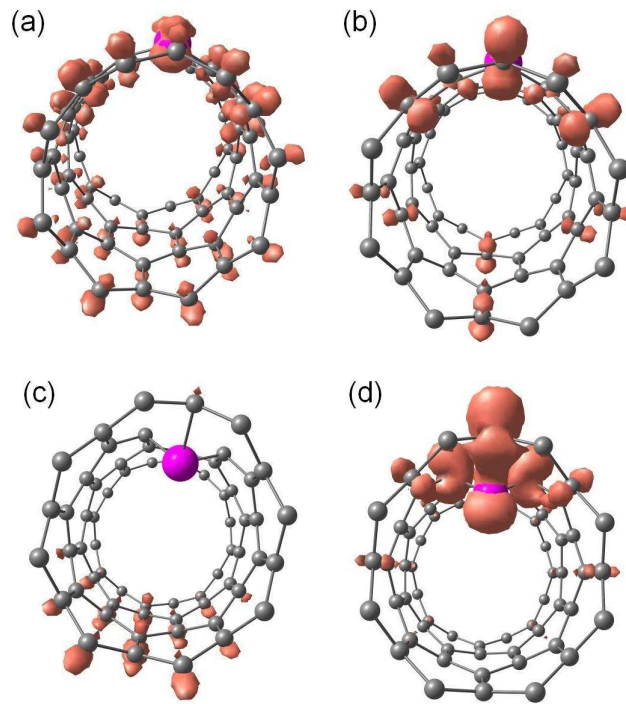


Figura 24: Densidade localizada de estados para os níveis marcados na estrutura de bandas do tubo (8,0) (Figura 21), respectivamente na mesma ordem que os *plots* são arranjados. As superfícies de isodensidade de carga tomam um valor máximo de $0.00009 e^-/\text{Å}^3$.

O efeito de spin sobre a dopagem não foi observado em nenhum dos nanotubos, com nenhum dos funcionais LDA ou GGA, e em nenhuma geometria. Onde o papel fundamental para o não comportamento magnético é a rehibridização dos estados do Ti com os dos C's que não evidenciou polarização de spin resultante. As diferenças relativas entre os funcionais LDA e GGA em todos os cálculos foi muito pequena, mostrando-nos que é possível trabalhar com as duas aproximações para o funcional de troca e correlação sem perdermos a exatidão e a confiabilidade nas interpretações.

3.3 Dopagem tipo $2V \rightarrow 1Ti$ sobre nanotubos de carbono

Com o intuito de aumentar o espaço que o átomo de Ti poder-se-á acomodar sobre a superfície dos nanotubos e com isso estudar as principais diferenças que surgem nas propriedades eletrônicas, em relação à dopagem da seção anterior, propomos a retirada de um dímero de carbono dos nanotubos (5,5) e (8,0) e a correspondente substituição por um átomo de Ti. A retirada não é feita de forma aleatória, pois para cada tipo de nanotubo a folha de grafite é enrolada de uma forma característica e esse efeito reflete-se na hora de retirarmos os átomos de carbono. Assim, dependendo de qual sequência de carbono é tomada poderemos ter a formação de muitos tipos de defeitos[74]. Estes cálculos incluem polarização de spin e o procedimento na resolução das equações de Kohn-Sham é o mesmo para todas as configurações.

3.3.1 Propriedades Estruturais

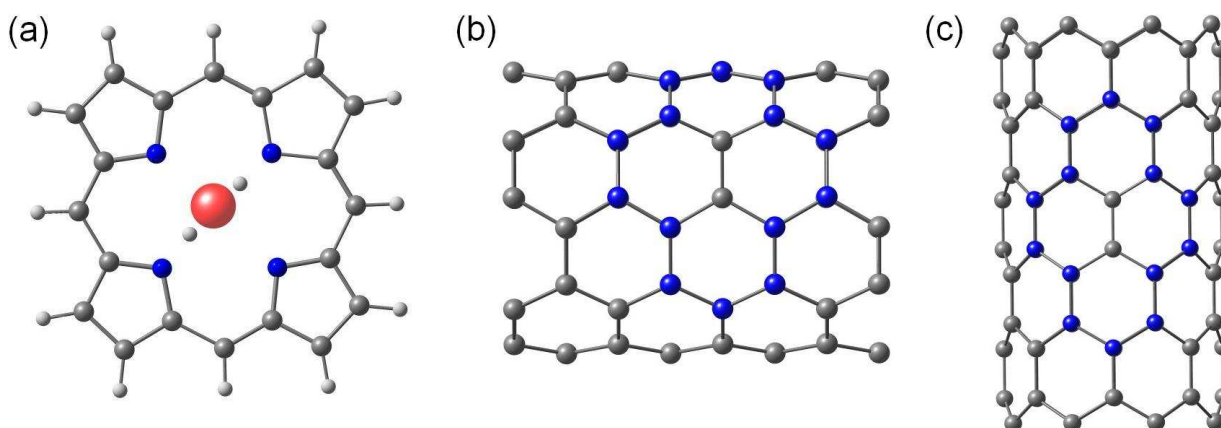


Figura 25: Visão geométrica da molécula de porfirina (a) contendo um átomo de Fe (vermelho) no seu centro, com os correspondentes dois H (branco) do lado do Fe, em volta pelos quatro átomos de N (azul) do defeito. As ligações de carbono são saturadas com H. Os nanotubos (5,5) (b) e (8,0) (c) aparecem com os átomos de carbono que delimitando o defeito de cor azul.

O fato de retirarmos dois átomos de carbono da superfície dos nanotubos, em uma determinada ordem, faz com que obtenhamos um defeito bem característico e que propiciará o surgimento de um grande conjunto de novos fenômenos não vistos na dopagem $1V \rightarrow 1Ti$ e que terão papel fundamental na incorporação substitucional do átomo de Ti aos nanotubos. Retirando um dímero de carbono que forme 90° com o eixo do tubo (no (5,5)), ou que seja paralelo (no (8,0)), obtemos um defeito tipo porfirina sobre as paredes do SWCNTs. A porfirina é uma molécula que possui inúmeras propriedades químicas fundamentais, e participa em muitos processos biológicos importantes[75]. A sua estrutura é bem rica em detalhes pois inclui átomos de N, H, C, e algum metal de transição como Fe, Zn, Ni, Cu, Pt etc (Fig.25(a)). O defeito correspondente nos nanotubos (5,5) (Fig.25(b)) e no (8,0) (Fig.25(c)) pode ser utilizado como uma alternativa de defeito para a dopagem.

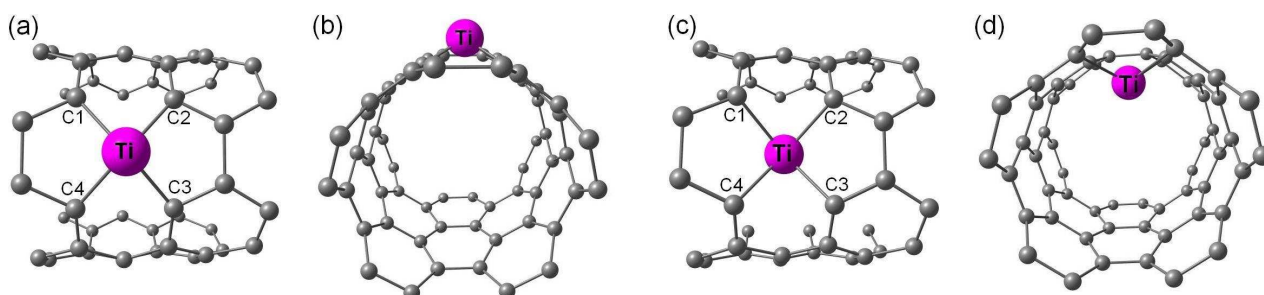


Figura 26: Estrutura atômica da supercélula do nanotubo de carbono (5,5) com um defeito tipo porfirina sobre a superfície, substituído com um átomo de Ti, nas geometrias *outward* - (a)/(b) - e *inward* - (c)/(d) - respectivamente. Sendo os átomos C1, C2, C3 e C4 os correspondentes primeiros vizinhos do átomo Ti.

Nas Figuras 26 e 27 obtemos a estrutura geométrica mais estável que o sistema pode atingir. Observamos o surgimento de distorções radiais nas superfícies dos tubos, com o átomo de Ti ocupando os dois sítios (*outward* e *inward*) preferenciais que já havíamos estudado na seção anterior.

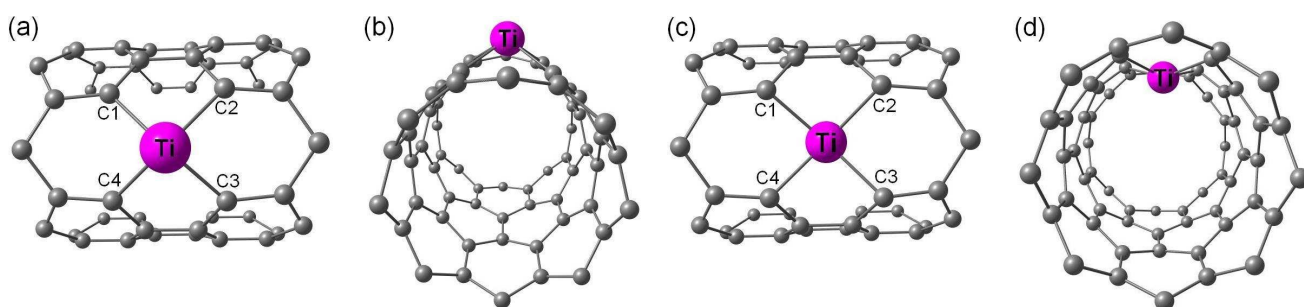


Figura 27: Estrutura atômica da supercélula do nanotubo de carbono (8,0) com um defeito tipo porfirina sobre a superfície, substituído com um átomo de Ti, nas geometrias *outward* - (a)/(b) - e *inward* - (c)/(d) - respectivamente. Sendo os átomos C1, C2, C3 e C4 os correspondentes primeiros vizinhos do átomo Ti.

Neste caso, embora tenhamos somente átomos de C sobre a folha de grafite, o efeito de curvatura muda completamente as propriedades da folha, visto as interações entre os orbitais $\pi - \pi$ entre os átomos de carbono e as condições de contorno de Born-von Karman sobre a circunferência do tubo, fazendo com que ocorra uma mudança conformacional sobre a interação dos elétrons π e os orbitais híbridos do Ti, sendo que a configuração energética de menor energia para o átomo de Ti na superfície dos nanotubos é a que ele pode assumir, ou para fora, ou para dentro da lamela.

O comportamento das geometrias do Ti pode ser notado na análise estrutural da Tabela 4 e da Tabela 5. Podemos ver que ocorre um aumento do comprimento médio (em relação aos nanotubos (5,5) e (8,0), e ao funcionais LDA e GGA) das ligações Ti-C e uma diminuição das distorções radiais que o átomo de Ti sofre sobre a superfície dos nanotubos, quando comparadas às Tabelas 1/2. Uma das principais razões para essa diferença é que agora o átomo de Ti pode acomodar melhor os orbitais $3d$ e estabelecer sua geometria mais estável não se deslocando tanto do (ou para o) eixo do nanotubo. A localidade dos estados $3d$ é tamanha que mesmo sofrendo uma menor distorção radial, a sua energia

Tabela 4: Parâmetros estruturais, distorção radial e energia de formação para o tubo *armchair* (5,5) com um defeito tipo-porfirina dopado com um átomo de Ti. Ligações, distorções radiais e ângulos são definidos na Figura 26(a) e 26(c). O valor positivo nas deformações radiais indica que o átomo de Ti deslocou-se para a região externa à superfície do tubo/vice-versa. O valor positivo nas energias de formação ($E_{form(1)}$ e $E_{form(2)}$) indica um comportamento endotérmico/vice-versa.

Propriedades	<i>Outward Geometry</i>		<i>Inward Geometry</i>	
	LDA	GGA	LDA	GGA
Ligação Ti-C:				
Ti-C1/Ti-C2/	2.04/2.04/	2.04/2.04/	2.00/2.00/	2.04/2.04/
Ti-C3/Ti-C4(Å)	2.03/2.03	2.04/2.04	2.02/2.02	2.03/2.03
Ângulo C-Ti-C:				
C1-Ti-C2/C1-Ti-C4/	74.5/86.0	74.5/85.0	77.0/85.0	77.0/84.2/
C2-Ti-C3/C4-Ti-C3 ($^\circ$)	85.8/75.0	85.0/75.0	85.0/76.0	84.0/75.3
Distorção Radial (Å)	+0.70	+0.82	-1.08	-1.19
$E_{form(1)}$ (eV)	+4.96	+4.27	+5.66	+5.08
$E_{form(2)}$ (eV)	-2.74	-2.66	-2.04	-1.85

Tabela 5: Comprimentos de ligações, ângulos, distorções radiais e energias de formação para *zigzag* (8,0) com um defeito tipo-porfirina com um átomo de Ti no centro. Os parâmetros estruturais são definidos na Fig.27(a) e na Fig.27(c). O valor positivo nas deformações radiais indica que o átomo de Ti deslocou-se para a região externa à superfície do tubo/vice-versa. O valor positivo nas energias de formação ($E_{form(1)}$ e $E_{form(2)}$) indica um comportamento endotérmico/vice-versa.

Propriedades	<i>Outward Geometry</i>		<i>Inward Geometry</i>	
	LDA	GGA	LDA	GGA
Ligação Ti-C:				
Ti-C1/Ti-C2/	2.07/2.04/	2.12/2.12/	2.03/2.03/	2.05/2.05/
Ti-C3/Ti-C4(Å)	2.04/2.08	2.12/2.12	2.03/2.03	2.05/2.05
Ângulo C-Ti-C:				
C1-Ti-C2/C1-Ti-C4/	87.6/74.0	81.3/78.2	89.4/83.0	88.0/86.0/
C2-Ti-C3/C4-Ti-C3 ($^\circ$)	88.5/88.0	78.2/82.0	86.7/89.4	87.0/88.0
Distorção Radial (Å)	+0.58	+0.70	-0.58	-0.55
$E_{form(1)}$ (eV)	+3.96	+3.25	+4.36	+3.85
$E_{form(2)}$ (eV)	-3.74	-3.67	-3.33	-3.07

de formação não se altera muito, ficando em alguns casos maior (em valores absolutos). Os ângulos entre as ligações também sofrem uma ligeira diminuição no valor, decorrente da menor repulsão entre os pares de elétrons delocalizados sobre o defeito. As energias de formação ($E_{form(1)}$ e $E_{form(2)}$) possuem um caráter mais positivo, visto que levam em conta a formação de mais uma ligação entre o Ti e o C. Ou seja, a retirada de dois átomos de C dos nanotubos não nos leva a concluir que poderemos colocar um correspondente átomo de Ti na vacância, independente se os átomos de Ti são obtidos da forma *bulk* ou atômica, mas que ocorrerá um aumento do custo energético para a formação desse sistema.

3.3.2 Propriedades Eletrônicas

A Figura 28 mostra a estrutura eletrônica de bandas para os nanotubos (5,5) e (8,0) nas geometrias *outward* e *inward*. As bandas levam em consideração os spins totais (*spin up* + *spin down*). Podemos ver, ao longo do eixo de simetria $\Gamma - X$, a ocorrência de significativas mudanças para a dispersão de energia dos dois tubos, com o surgimento de um nível *flat* (*b*) próximo ao nível de Fermi em (5,5)-*outward* sendo característico do Ti, hibridizado com estados do carbono. É interessante notar que esse nível é bem evidente se observamos, concomitantemente, as densidades de estados projetadas (PDOS) e localizadas (LDOS), respectivamente na Fig. 29(b) e na Fig.30(a). A forma geométrica da densidade eletrônica para este orbital (Fig. 30(a)), juntamente com os estados hibridizados sp^2d do nanotubo para a região próxima ao metal, determinam o seu efeito sobre a banda do nanotubo.

Note que o estado (*b*) surge 0.11 eV acima do nível de Fermi no ponto Γ e sofre uma considerável dispersão até 0.06 eV (Figura 28) e possui a característica de ser do tipo *d* ($3d_{xy}$). O nível (*a*) no (5,5)-*outward* sofre uma maior dispersão ao longo do eixo do tubo (quando comparado ao estado (*b*)), e tem um caráter dominante $3d_{x^2-y^2}$.

A forma dos orbitais $3d_{xy}$ e $3d_{x^2-y^2}$ também é determinada com a análise da Fig. 30(b)/(a), respectivamente, para a densidade localizada de estados. As PDOS (Fig. 29(b)/(f)) também mostram o mesmo comportamento, sendo os picos que aparecem em 0.99 eV (Fig.29(b)/(f)), para ambos os estados $3d_{xy}$ e $3d_{x^2-y^2}$, decorrentes da mudança da dispersão.

Para os estados (c) e (d) no tubo (5,5) na estrutura de bandas (Figura 28), ocorre uma hibridização dos orbitais *d* do Ti com os orbitais sp^2 do carbono, sendo que agora temos a influência do orbital $3d_{z^2}$ sobre o nível (c), e um comportamento coletivo dos orbitais $3d_{xy}$, $3d_{yz}$, e $3d_{x^2-y^2}$ sobre o nível (d). A PDOS (Figura 29) e a LDOS (Fig. 30(c)/(d)) confirmam ambos comportamentos. Um fato que é comum à dopagem substitucional do Ti no tubo (5,5), nas geometrias *outward* e *inward*, é a população de estados vazios ao orbital $4s$, restrita a banda de condução. Somente um estado localizado próximo do nível de Fermi é característico da geometria *outward*.

Para a estrutura de bandas para o tubo semiconductor (8,0) vemos que, além de ocorrer uma metalização do tubo com a introdução da impureza, temos o surgimento de dois *gaps* (direto e indireto) sobre o nível de Fermi. Em ambos é notado a diminuição do *gap* do tubo puro (0.63 eV) para 0.47 eV no *gap* indireto e 0.36 eV no *gap* direto, na geometria *outward*. Para o (8,0)-*inward* o *gap* medido é de 0.11 eV. Onde essa diminuição é proveniente:

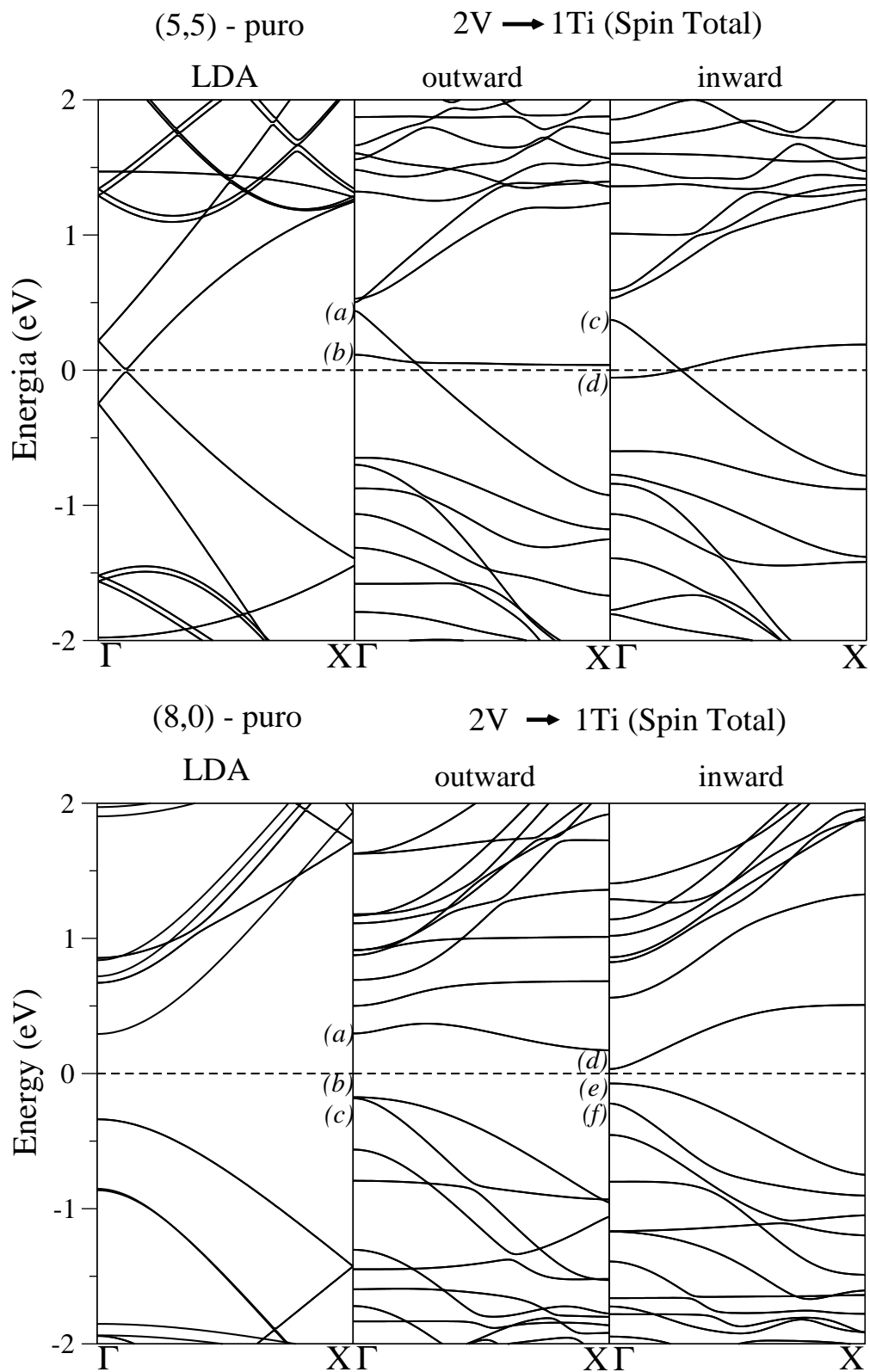


Figura 28: Estrutura de bandas para os tubos (5,5) e (8,0) nas geometrias *outward* e *inward*, em LDA. As linhas tracejadas representam o nível de Fermi.

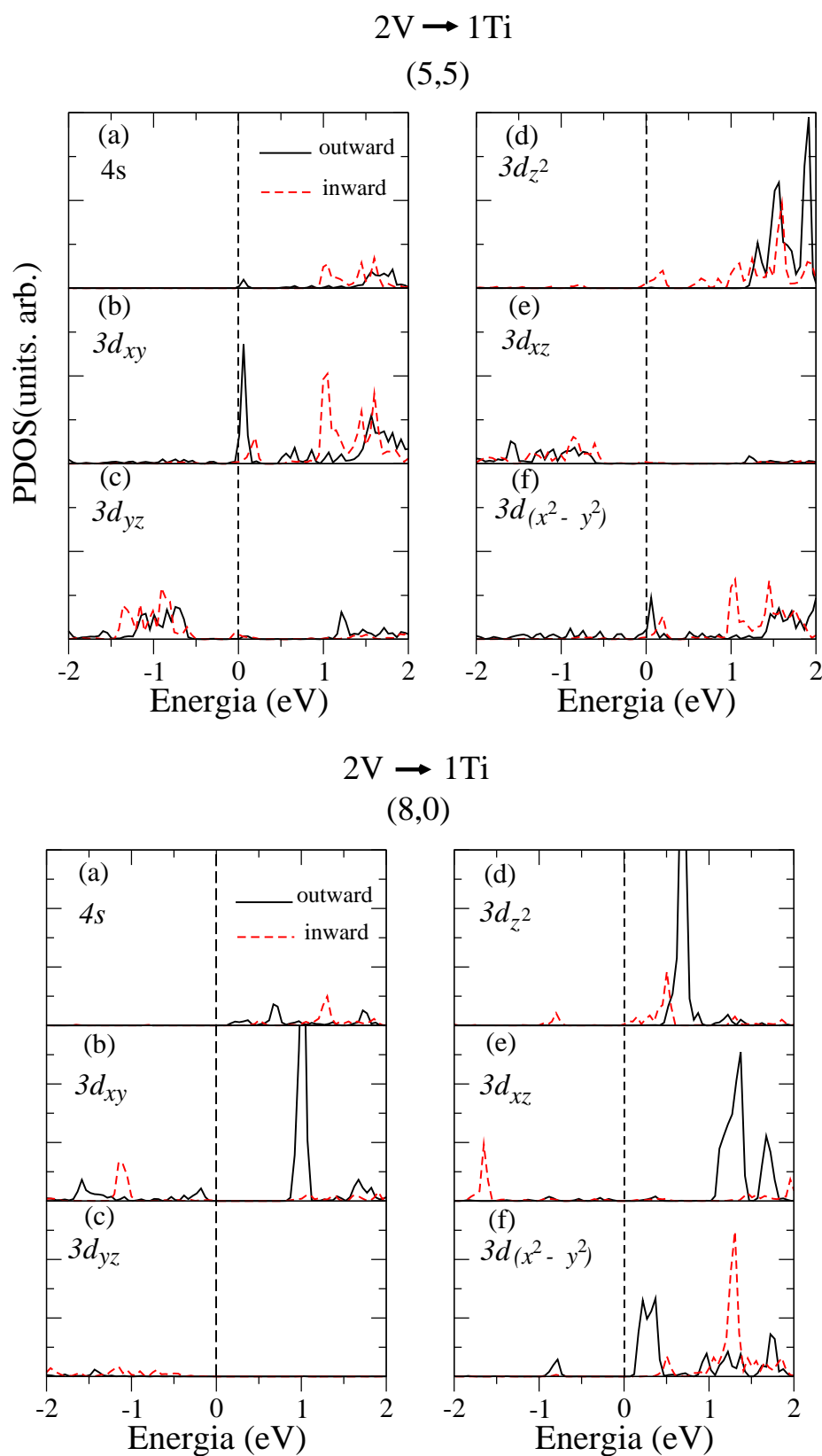


Figura 29: Densidade de estados projetada no átomo de Ti sobre os estados $l=0$ e $l=2$ nas geometrias *outward* e *inward* nos tubos (5,5) e (8,0). A coordenada z corresponde ao eixo do tubo enquanto que x e y referem-se aos eixos da região circunferencial. A linha vertical tracejada corresponde ao nível de Fermi ($E_F = 0$).

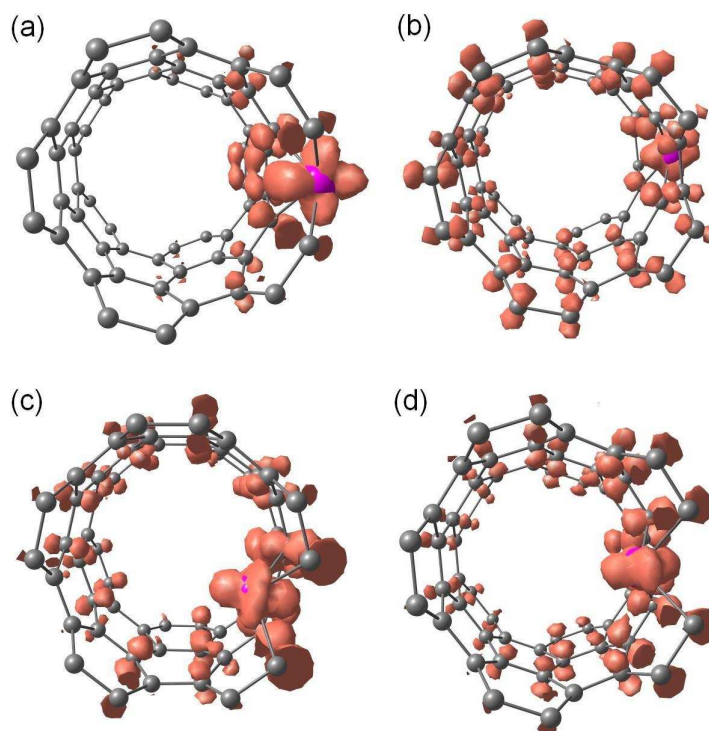


Figura 30: Densidade localizada de estados para os níveis marcados na estrutura de bandas do tubo (5,5) (Figura 28), respectivamente na mesma ordem que os *plots* são arranjados. O cálculo ficou restrito ao ponto Γ .

(i) dos estados confinados adicionados pelo Ti à estrutura eletrônica do tubo pristine, localizando diversos deles sobre a região do *gap*.

(ii) dos estados de defeito do tubo, que surgiram quando construímos uma dupla vacância e mostram a ocorrência de estados ressonantes sobre a densidade de estados próximo ao nível de Fermi do sistema *pristine*.

(iii) o efeito do aumento do *strain* local sobre a superfície do tubo quando substituímos dois átomos de carbono por um Ti.

Sendo que para (iii) vale um comentário, quando estudamos o efeito de uma vacância com um átomo de Ti, observamos que para a geometria *outward* ocorria a diminuição do *gap* em uma mesma proporção à que foi obtida para o tubo com duas vacâncias, por outro lado, para a geometria *inward* o efeito do *strain* local, com o deslocamento do átomo de Ti para o centro do nanotubo, aumenta e produz uma aproximação dos estados (*SWCNT + Ti*) próximos ao nível de Fermi, o que gera a maior diminuição do *gap* em comparação a uma vacância apenas⁹. Ocorre também o aparecimento de vários níveis híbridos do Ti de caráter *d*, os quais estão marcados na Figura 28 de (a) até (f) para o *zigzag* (8,0). O nível (a) possui a contribuição dominante do orbital $3d_{x^2-y^2}$ e $4s$, com a ocorrência de estados bem localizados no topo da banda de condução, tal como também pode ser visto na densidade de estados projetada (PDOS) sobre o átomo

⁹Observe que o efeito de aproximação dos estados que estamos nos referindo, só é válido para uma família específica de nanotubos. Para outros tipos de tubos semicondutores, com (n,m) diferentes, pode ocorrer justamente o contrário[76].

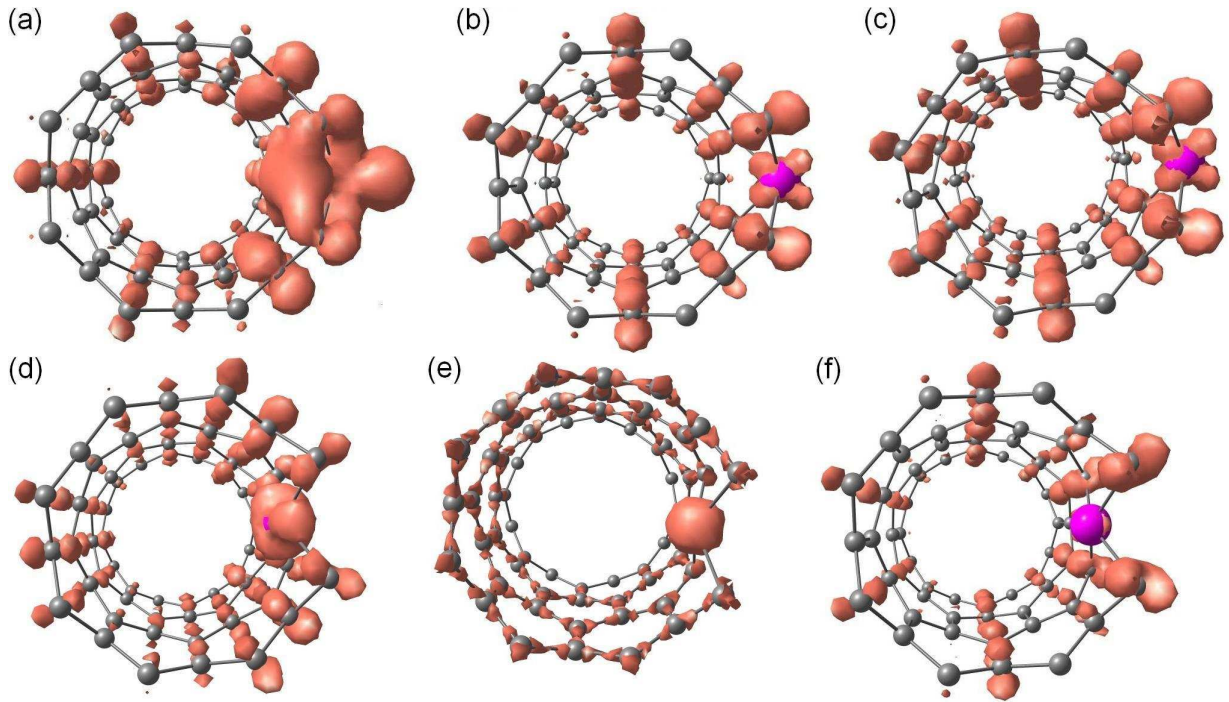


Figura 31: Densidade localizada de estados para os níveis marcados na estrutura de bandas do tubo (8,0) (Figura 28), respectivamente na mesma ordem que os *plots* são arranjados. O cálculo ficou restrito ao ponto Γ .

de Ti (Fig. 29(f)). É interessante notar que, novamente, toda a contribuição do subnível $4s$ fica no preenchimento de estados vazios na banda de condução. Isso ocorre devido a transferência de carga desse estado para o estado $3d$ proveniente da diminuição da atração coulombiana sobre os elétrons $4s$. Para os níveis (b) e (c) temos contribuição do orbital $3d_{xy}$, com um estado bem localizado no topo da banda de valência. No ponto Γ , esses dois níveis são degenerados, ocorrendo um *split* ao longo da linha $\Gamma - X$.

Do ponto de vista das simetrias envolvidas para estes níveis, estamos saindo de uma situação de alta simetria, com um grupo de representação irreduzível bidimensional, para uma configuração energética que possui uma baixa simetria na qual a representação irreduzível é unidimensional. O fato principal para isso é a forte interação entre os estados- d da impureza e os íons de carbono do tubo. Para o estado (d)-*inward*, temos contribuição dos estados $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{z^2}$ (Figura 29) com um estado bem localizado em 0.5 eV em ambos os *plots*. Os níveis (e) e (f) tem contribuição $3d_{yz} + 3d_{xz}$ e $3d_{z^2}$, respectivamente, adicionadas as contribuições s-p dos nanotubos.

Na Figura 31 vemos as LDOS para os níveis (a) até (f) (tubo (8,0) nas geometrias *outward* e *inward*) discutidas anteriormente. É visível que ocorre um grande adensamento de carga para a região próxima ao Ti no nível (a) (Fig.31(a)), sendo uma contribuição quase restrita aos primeiros e segundos vizinhos da impureza, mas com a ocorrência de algumas contribuições a quase todos os outros estados do carbonos. Os níveis (b) (Fig.31(b)) e (c) (Fig.31 (c)) são iguais no ponto Γ , visto que calculamos a densidade de estados localizada sobre o centro da zona de Brillouin somente. O nível (d) apresenta uma relativa dispersão, mas com contribuição dos orbitais do Ti a esse estado. O níveis (e) (Fig.31(e)) e (f)(Fig.31(f)) apresentam uma diferença muito interessante quanto ao comportamento do metal, pois no primeiro temos um comportamento homogêneo à dispersão, com contri-

Tabela 6: População de Mulliken para o átomo de Ti substitucionado com um defeito tipo porfirina nos tubos (5,5) e (8,0), nas geometrias *outward* e *inward* e nos funcionais LDA e GGA. A separação dos orbitais leva em conta os estados de *spin up + spin down*.

O sinal positivo na carga transferida $Q_{transfer}$ representa que o átomo de Ti perdeu carga.

	<i>Outward Geometry</i>				<i>Inward Geometry</i>			
	LDA		GGA		LDA		GGA	
	(5,5)	(8,0)	(5,5)	(8,0)	(5,5)	(8,0)	(5,5)	(8,0)
3s	1.992	1.992	1.992	1.992	1.992	1.986	1.992	1.986
3p	5.972	5.980	5.974	5.986	5.968	5.976	5.974	5.982
4s	0.434	0.518	0.428	0.518	0.426	0.394	0.418	0.390
3d	2.400	2.236	2.392	2.220	2.392	2.385	2.376	2.188
4p	0.040	0.020	0.019	0.020	0.019	0.027	0.019	0.025
$Q_{transf.}$ (e^-)	+1.164	+1.228	+1.174	+1.246	+1.182	+1.374	+1.206	+1.410

buição do Ti, já o segundo nível apresenta um estado concentrado nos átomos de carbono, tendo quase nenhuma participação da impureza.

A Tabela 6 mostra a população de Mulliken[29] para os dois sistemas ((5,5) e (8,0) nas geometrias *outward* e *inward*). Podemos ver que existe uma pronunciada transferência de carga do estado $4s$ do Ti para os estados do carbono, com um pequeno preenchimento do subnível $4p$ do Ti. Isto é consequência do efeito da re-hibridização que os estados do Ti sofrem para se acomodar sobre a estrutura sp^2 do nanotubo. Isso faz com que a configuração inicial do Ti atômico que era $4s^2 3d^2 4p^0$ passe para uma configuração em média (em relação as geometrias, funcionais, e tubos) dada por $4s^{0.44} 3d^{2.32} 4p^{0.25}$. Ou seja, embora os elétrons $4s$ possuam energia mais baixa que os estados $3d$, a situação que minimiza a energia total do sistema é a promoção de quase todos os seus elétrons para os estados $3d$ e $4p$, maiores energeticamente, e com o consequente aumento do calor de formação para esse sistema (Tabela 4-(5,5) e Tabela 5-(8,0)) para permitir essa transição. A transferência de carga para os nanotubos sofre um sensível aumento, ficando em um valor médio (em relação aos funcionais LDA e GGA, geometrias e nanotubos) de $1.23 e^-$, sendo a diferença relativa entre os funcionais LDA e GGA muito pequena. No processo de re-hibridização, que ocorre quando o metal é introduzido, ocorre a formação do estado híbrido d^3s , que possui características eletrônicas e geométricas muito próximas do orbital sp^3 [77], com a possibilidade de formação de até quatro ligações π , podendo ter um caráter forte ou fraco dependendo da estrutura.

É interessante observar que para essa dopagem ($2V \rightarrow 1Ti$) não ocorre nenhum efeito de *spin* sobre os sistemas e os efeitos magnéticos não são observados nos cálculos de estrutura eletrônica realizados. Pois, embora estejamos trabalhando com um metal de transição com propriedades magnéticas pronunciadas, temos uma dopagem que não apresenta efeito de magnetização sobre os nanotubos e, conseqüentemente, não ocorre interação dos momentos magnéticos do metal com os momentos magnéticos dos átomos

de carbono.

3.4 Dopagem tipo $2V \rightarrow 2Ti$ sobre nanotubos de carbono

Vamos agora utilizar o defeito tipo de porfirina da seção anterior, para colocarmos dois átomos de titânio sobre a vacância dos SWCNTs e estudarmos as principais modificações estruturais e eletrônicas, sendo que procuraremos deixar as duas impurezas na região central da vacância de forma que ainda consigamos obter as mesmas geometrias vistas nas seções anteriores. O problema de colocarmos duas impurezas metálicas sobre uma região de alta delocalização eletrônica, estabelecida pelo defeito à superfície do nanotubo, é o forte acoplamento que poderá acontecer entre os *spins* do dímero na formação da ligação Ti_2 o que leva ao estabelecimento de perturbações aos tipos de geometrias mais estáveis que poderíamos obter.

3.4.1 Propriedades Estruturais

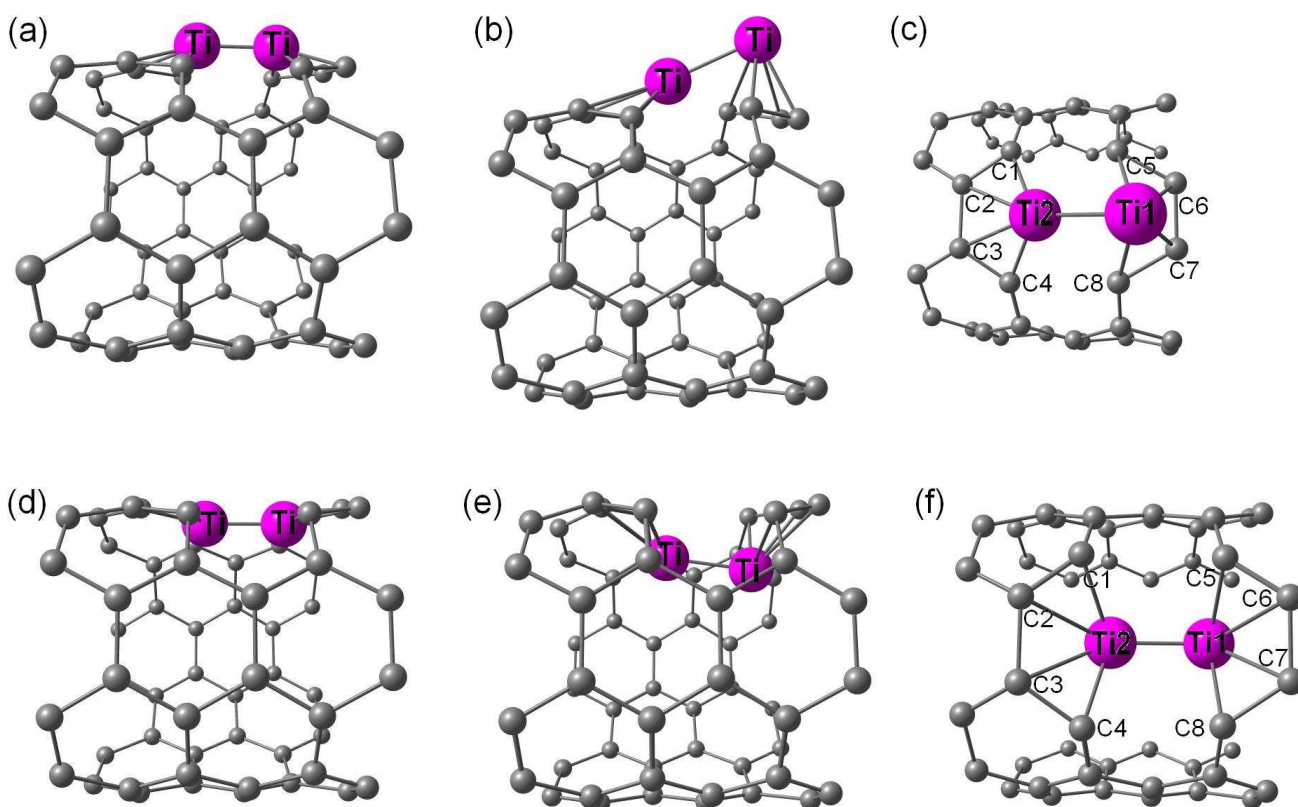


Figura 32: Evolução estrutural do dímero de Ti sobre a superfície da vacância no (5,5), partindo desde a situação inicial (a)/(d), com os átomos assumindo a posição lamelar, até a configuração mais estável (b)/(e) assumida por cada geometria, respectivamente.

Os painéis (c)/(f) definem a nomenclatura dos átomos para a Tabela 7.

As Figuras 32 e 33 mostram, respectivamente, a evolução das configurações para os tubos *armchair* (5,5) e o *zigzag* (8,0) deste quando os dois átomos de Ti são colocados sobre a superfície do defeito (Fig.32(a) e Fig.33(a) - *outward*; Fig.32(d) e Fig.33(d) - *inward*) até a configuração mais estável alcançada por cada titânio (Fig.32(b) e Fig.33(b) - *outward*; Fig.32(e) e Fig.33(e) - *inward*), respectivamente. É notório nos gráficos que ambos partem de configurações que se distinguem muito pouco, mas dão resultados bem distintos quando observamos do ponto de vista da estrutura eletrônica.

Para o tubo (5,5) na geometria *outward*, vemos que ocorre uma translação dos átomos Ti1 ($d_{trans.(Ti1)} = +1.78 \text{ \AA}$) e Ti2 ($d_{trans.(Ti2)} = +0.72 \text{ \AA}$) seguida de uma rotação ($\theta_{Ti1} = 41.61^\circ$ e $\theta_{Ti2} = 48.00^\circ$) em relação à superfície do tubo, enquanto que para o (8,0), na mesma geometria, ocorre um deslocamento coletivo dos dois átomos ($d_{transl.(Ti1)} = d_{transl.(Ti2)} \simeq +1.38 \text{ \AA}$) e nenhuma rotação é observada. Para a geometria *inward*, o dímero tende à se deslocar para o interior do tubo (5,5) ($d_{transl.(Ti1)} = -1.57 \text{ \AA}$ e $d_{transl.(Ti2)} = -1.28 \text{ \AA}$) ocorrendo também uma rotação ($\theta_{Ti1} = -35.70^\circ$ e $\theta_{Ti2} = -44.00^\circ$) em relação a superfície. Para o (8,0), o dímero realiza uma combinação de rotações e translações, estabelecendo a sua posição mais estável em diagonal à lamela. Com parâmetros $d_{transl.(Ti1)} = -1.48 \text{ \AA}$ e $\theta_{Ti1} = -27.50^\circ$, e $d_{transl.(Ti2)} = +0.98 \text{ \AA}$ para o ângulo de rotação $\theta_{Ti1} = 35.15^\circ$.

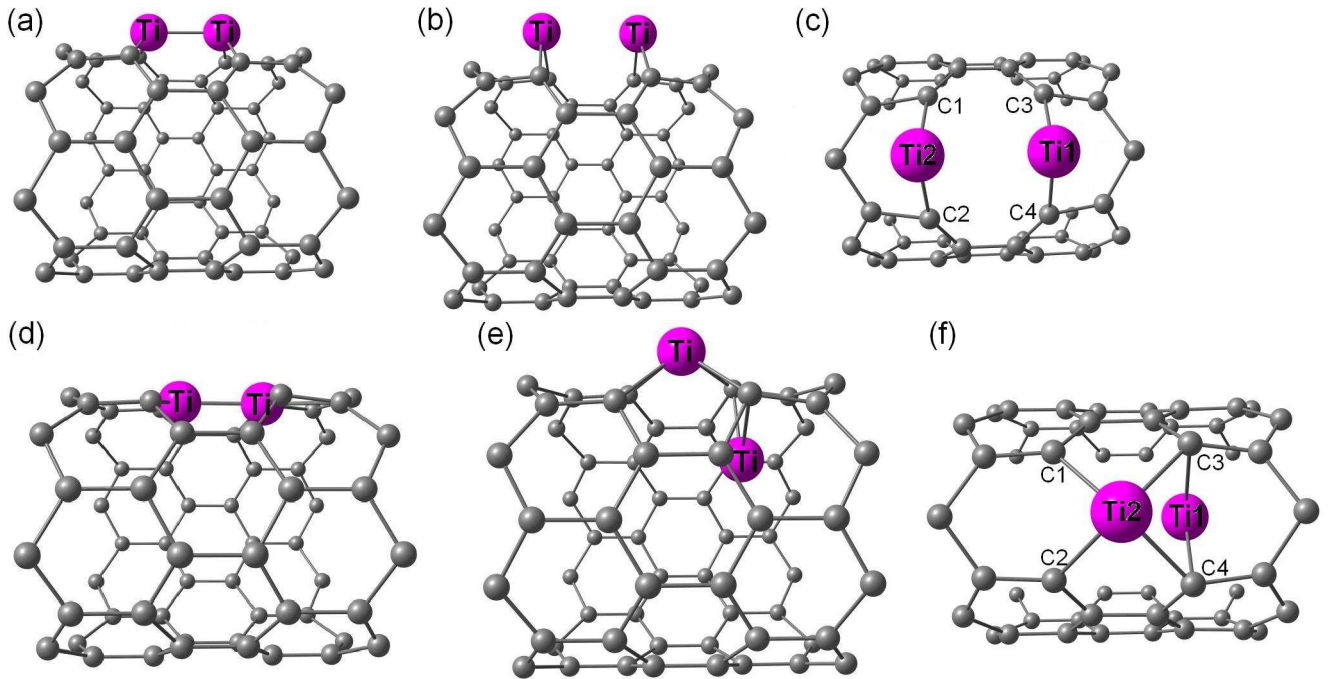


Figura 33: Evolução estrutural do dímero de Ti sobre a superfície da vacância no (8,0), partindo desde a situação inicial (a)/(d), com os átomos assumindo a posição lamelar, até à configuração mais estável (b)/(e) assumida por cada geometria respectivamente.

Os painéis (c)/(f) definem a nomenclatura dos átomos para a Tabela 8.

A razão para que ocorra comportamentos tão diferentes, em configurações muito próximas, é que existe uma dependência muito forte entre o tipo de interação que ocorre entre os átomos do dímero e a posição inicial em que os dois metais são colocados sobre o defeito. Visto que, agora temos a formação da ligação metálica Ti1-Ti2, decorrente do *overlap* entre os elétrons *d* e *s* de cada Ti, as ligações covalentes estabelecidas pelos carbonos com os metais terão que competir para estabelecer a sua estrutura eletrônica mais estável com a presença dessa outra ligação. Isso faz com que ocorra um aumento

Tabela 7: Comprimentos de ligações, ângulos, distorções radiais e energias de formação para o *armchair* (5,5) com um defeito tipo-porfirina acomodando dois átomos de Ti sobre a sua superfície. Os parâmetros estruturais são definidos na Fig.32(c) e na Fig.32(f). Os ângulos colocados em Cx_i -Ti2- Cx_{i+1} e Cx_i -Ti1- Cx_{i+1} correspondem ao valor médio sobre o ângulo formado entre dois átomos consecutivos do Ti2 e Ti1, respectivamente. O valor positivo nas deformações radiais indica que o átomo de Tix ($x=1,2$) deslocou-se para a região externa ao tubo/vice-versa. O valor positivo nas energias de formação ($E_{form(1)}$ e $E_{form(2)}$) indica um comportamento endotérmico/vice-versa.

Propriedades	<i>Outward Geometry</i>		<i>Inward Geometry</i>	
	LDA	GGA	LDA	GGA
Ligação Ti-C:				
Ti2-C1/Ti2-C2/	1.94/2.37/	1.95/2.26/	2.00/2.17/	2.00/2.59/
Ti2-C3/Ti2-C4/	2.25/1.94/	2.26/1.95/	2.20/2.02/	2.60/1.98/
Ti1-C5/Ti1-C6/	2.17/2.10/	2.24/2.13/	2.06/2.14/	2.12/2.07/
Ti1-C7/Ti1-C8/	2.11/2.19	2.13/2.26	2.17/2.09/	2.18/2.33/
Ti1-Ti2 (Å)	2.29	2.32	2.11	2.64
Ângulo C-Ti-C:				
C1-Ti2-C4/	104.5/	101.3/	109.2/	95.55/
Cx_i -Ti2- Cx_{i+1} /	$\simeq 39.30/$	$\simeq 38.0/$	$\simeq 40.40/$	$\simeq 41.50/$
C5-Ti1-C8/	81.5/	78.90/	99.14/	77.24/
Cy_j -Ti1- Cy_{j+1} ($^\circ$)	$\simeq 39.30$	$\simeq 38.0$	$\simeq 40.40$	$\simeq 41.00$
Distorção Radial:				
$d_{Ti2}/$	+0.72	+0.81/	-1.30	-1.06
d_{Ti1} (Å)	+1.78	+1.96	-1.57	-1.68
$E_{form(1)}$ (eV)	+7.97	+7.57	+6.02	+6.00
$E_{form(2)}$ (eV)	-7.44	-6.28	-9.40	-8.00

da energia coesiva do sistema devido as simultâneas contribuições metálicas e covalentes ao estabelecimento do complexo *metal-ligante* e isso reflete-se na maior estabilidade que esse complexo pode alcançar. Observe que nas outras dopagens ($1V \rightarrow 1Ti$ e $2V \rightarrow 1Ti$) também ocorre a formação do complexo metal-ligante com apenas um átomo de Ti, mas com uma contribuição metálica menos acentuada do que a que será vista nessa seção.

A Tabela 7 para o nanotubo (5,5) e a Tabela 8 para o (8,0) mostram os parâmetros estruturais de cada sistema. Note que ocorre um aumento muito pronunciado das energias de formação ($E_{form(1)}$ e $E_{form(2)}$) quando o dímero é colocado sobre o defeito tipo-porfirina na superfície dos tubos. Onde se utilizarmos átomos de titânio retirados do estado *bulk* obteremos calores de formação extremamente altos, o que torna a confecção dessas amostras impraticável. Por outro lado, partindo do Ti metálico, vemos que $E_{form(2)}$ possibilita a produção desse complexo, visto que agora obtemos um valor mais baixo de energia do que qualquer outro encontrado nas dopagens anteriores. O que condiz com a nossa análise feita sobre os tipos de interações presentes quando o dímero é colocado na região da vacância.

Essas interações também alteram o comprimento da ligação Ti1-Ti2 no dímero, saído de um valor de 1.94 Å [78] para um valor médio (em relação ao funcionais de troca e

Tabela 8: Comprimentos de ligações, ângulos, distorções radiais e energias de formação para o *zigzag* (8,0) com um defeito tipo-porfirina acomodando dois átomos de Ti sobre a sua superfície. Os parâmetros estruturais são definidos na Fig.33(c) e na Fig.33(f). Os ângulos colocados em Cx_i -Ti2- Cx_{i+1} e Cx_i -Ti1- Cx_{i+1} correspondem ao valor médio sobre o ângulo formado entre dois átomos consecutivos do Ti2 e Ti1, respectivamente. O valor positivo nas deformações radiais indica que o átomo de Tix ($x=1,2$) deslocou-se para a região externa ao tubo/vice-versa. O valor positivo nas energias de formação ($E_{form(1)}$ e $E_{form(2)}$) indica um comportamento endotérmico/vice-versa.

Propriedades	<i>Outward Geometry</i>		<i>Inward Geometry</i>	
	LDA	GGA	LDA	GGA
Ligação Ti-C:				
Ti2-C1/Ti2-C2/	-	1.95/1.96/	2.11/2.11/	2.13/2.12/
Ti2-C3/Ti2-C4/	-	-	2.12/2.12/	2.10/.98/
Ti1-C3/Ti1-C4/	-	1.96/1.96/	2.08/2.08/	2.12/2.07/
Ti1-Ti2 (Å)	-	2.80	2.91	2.74
Ângulo C-Ti-C:				
C1-Ti2-C2/C3-Ti2-C4/	-	96.58/ - /	74.35/82.52/	74.13/81.00/
C3-Ti1-C4($^{\circ}$)	-	96.50/-	85.0	81.50
Distorção Radial:				
$d_{Ti2}/$	-	+1.38/	+1.50	+1.06
d_{Ti1} (Å)	-	+1.38	-0.90	-1.68
$E_{form(1)}$ (eV)	-	+5.57	+4.40	+3.70
$E_{form(2)}$ (eV)	-	-8.28	-11.00	-10.17

correlação (LDA e GGA), e as geometrias (*outward* e *inward*) de 2.30 Å no tubo (5,5) e de 2.80 Å no (8,0). A transferência de carga também é um fator que deve ser levado em consideração quando observamos essa modificação no comprimento Ti1-Ti2, esse estudo será feito logo mais na análise das propriedades eletrônicas (próxima seção).

Um fato que observamos na Tabela 8 é que para a geometria *outward* do tubo (8,0), com o funcional LDA, não existem valores mensuráveis para os parâmetros estruturais estabelecidos nos seus átomos. O porquê disso está na convergência desse sistema para um mínimo local, o que se deu devida à alguma perturbação ao campo autoconsistente possibilitando que o sistema ficasse preso a uma configuração não global de mínima energia. Pois o cálculo todo é efetuado à temperatura 0 K e o sistema por si, não possui uma quantidade livre de energia disponível para retirá-lo dessa configuração estável localmente. Logo, se este estiver próximo à alguma configuração que possa atraí-lo para o seu centro teremos a convergência do sistema para uma situação que não corresponde a uma situação física real.

3.4.2 Propriedades Eletrônicas

Para podermos entender a influência da estrutura eletrônica sobre as configurações acima, vamos analisar as interações entre os orbitais dos átomos de Ti e àqueles dos nanotubos substitucionados. A Figura 34 mostra a estrutura de bandas para o tubo (5,5) nas geometrias de substituição *outward* e *inward*, com aproximação LDA para o funcional de troca e correlação dos átomos. Em ambas geometrias, ocorre a existência de níveis que possuem uma relativa dispersão próxima ao centro da zona de Brillouin (ponto Γ) mas passam a possuir um caráter mais *flat* no decorrer da linha $\Gamma - X$. O maior número de bandas observado em cada sistema substitucionado provém da quantidade de elétrons contabilizada a mais por cada átomo de Ti e a conseqüente quebra de simetria do sistema *pristine*. É interessante observar que o tubo (5,5) possui um grupo pontual D_{10d} , logo ele tem duas representações irreduzíveis 1D e quatro 2D. Isto permite que possamos classificar os autovalores, conduzindo a duas bandas não-degeneradas e quatro duplamente degeneradas, dentro das dez bandas de condução e dez de valência. Sabendo que cada banda possui a sua simetria específica, ao adicionarmos as impurezas rompemos esses estados degenerados, e agora passamos a ver uma conseqüente quebra de degenerescência dos níveis. Onde agora grande parte dos estados do sistema terão influência dos orbitais *s-d* dos átomos de Ti. Contudo, apesar da impureza tenha suspenso a degenerescência desses níveis no SWCNT (5,5) isto não afeta os estados que possuem *spin* degenerados.

Isto pode ser visto como uma aplicação do teorema de Kramers[79] sobre a reversão temporal dos estados simétricos, que nos fala que se $E_{\mathbf{k},\alpha}$ é a energia de um autoestado com vetor \mathbf{k} e *spin* α ¹⁰, então $E_{\mathbf{k},\alpha} = E_{-\mathbf{k},-\alpha}$ seria a energia do correspondente autoestado. Se, em adição a isso, o sistema é caracterizado por uma inversão de simetria (ou centro de inversão), isto é, $E_{\mathbf{k},\alpha} = E_{-\mathbf{k},\alpha}$, logo podemos obter $E_{\mathbf{k},\alpha} = E_{\mathbf{k},-\alpha}$, o que nos leva à afirmar que não poderemos remover a degenerescência de *spin* para qualquer estado \mathbf{k} .¹¹

¹⁰Onde α pode ser, ou *spin up*, ou *spin down*, para um dado estado.

¹¹Observe que esse efeito pode acontecer em sistemas sem a presença de um campo magnético externo e para uma dada direção específica da zona de Brillouin. Dresselhaus *et al.* (1955) mostrou esse fenômeno em alguns tipos de semicondutores na forma *bulk* e o surgimento da anisotropia do *spin split* que torna-se proporcional à k^3 para pequenos valores de k [80].

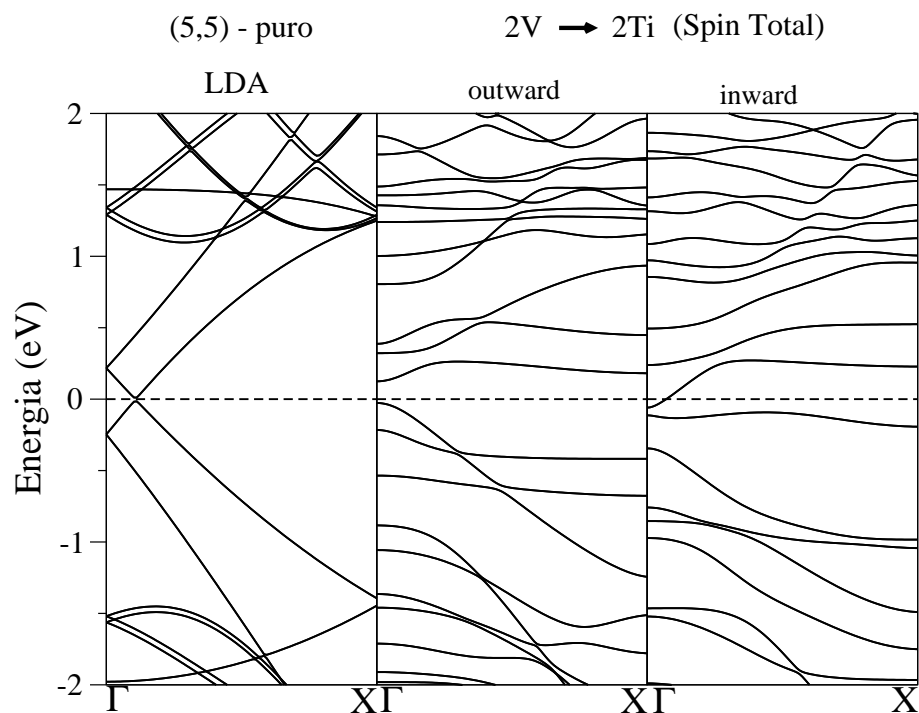


Figura 34: Estrutura de bandas para os tubos (5,5) e (8,0) nas geometrias *outward* e *inward*. As linhas tracejadas representam o nível de Fermi.

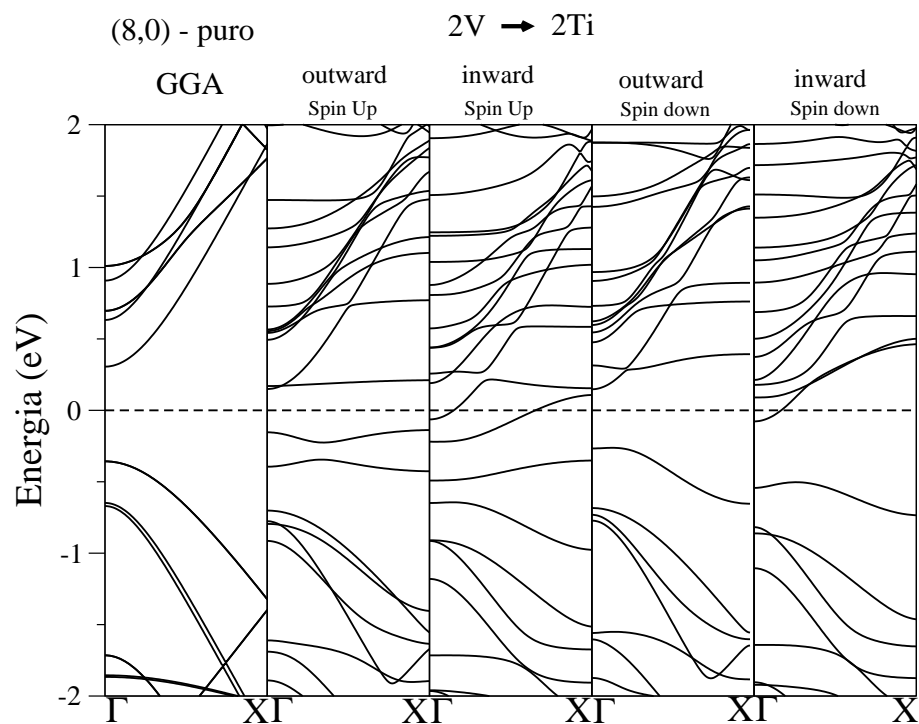


Figura 35: Estrutura de bandas para o tubo (8,0) nas geometrias *outward* e *inward* separadas por tipo de *spin*. As linhas tracejadas representam o nível de Fermi.

Como todos os nanotubos que estamos trabalhando são aquirais e estes possuem centro de inversão, seria de se esperar que os estados ainda continuassem degenerados quanto ao *spin*, tal como nas outras dopagens, e nenhum efeito de polarização fosse observado. Isso é verdade para o nanotubo (5,5) em qualquer uma das geometrias, com aproximação LDA. Entretanto, para o tubo (8,0), em aproximação GGA, isso não é válido. Tal como pode ser visto na estrutura de bandas mostrada na Figura 35. Vemos que ocorre uma diminuição dos *gaps* na geometria *outward* para 0.30 e 0.25 eV, respectivamente em *spin up* e *spin down*, em detrimento da transição de fase semicondutor-metal para ambos os *spins* na geometria *inward*. Note que alguns níveis na geometria *inward* cruzam o nível de Fermi

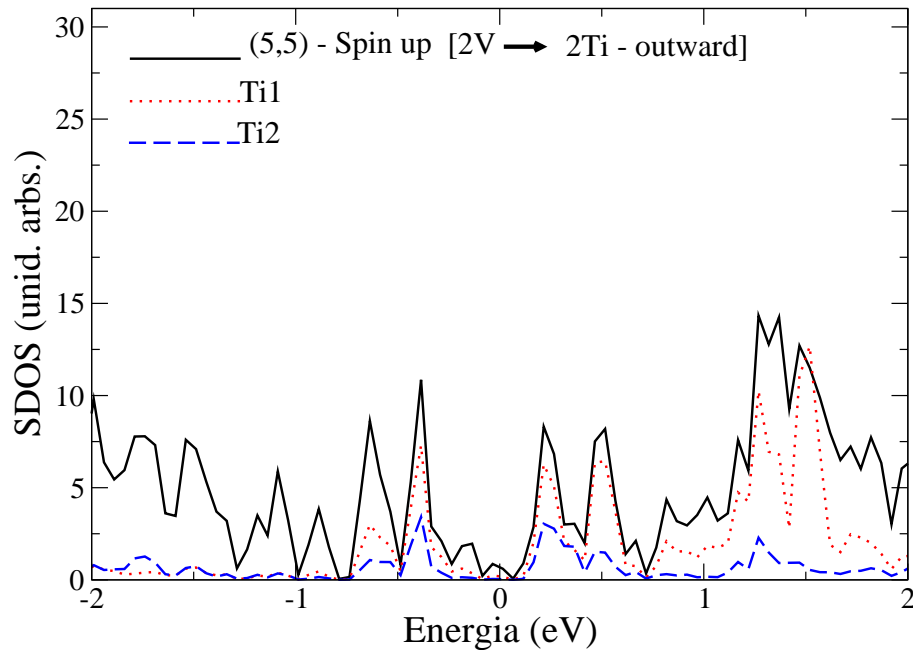


Figura 36: SDOS para o tubo (5,5) dopado (linha fechada preta), e as contribuições somente dos estados *d* e *s* de cada átomo de Ti (linha pontilhada vermelha para o átomo Ti1 e linha tracejada azul para o átomo Ti2) na geometria *outward*. Essa densidade de estados leva em conta apenas o *spin up* dos átomos.

Em vista que agora temos uma clara quebra de degenerescência dos estados de *spin* quando os átomos de Ti são substituídos no tubo, cada banda só pode comportar um elétron apenas e os elétrons originários de um mesmo estado, quando ocorre o *split*, ficarão em bandas com polarizações distintas (*up* e *down*). Isso faz com que ocorra um salto de contribuições diferentes à quantidade de estados do sistema, permitindo populações distintas em cada *spin*, e tenhamos os efeitos magnéticos sobre o tubo (8,0). O valor da magnetização total encontrada foi de $1.98 \mu_B$ (*outward*) e $1.61 \mu_B$ (*inward*). Embora o efeito de *spin* não tenha aparecido no *armchair* (5,5), vamos fazer uma projeção dos estados sobre a contribuição dos *spins* em cada sistema. As Figuras 36 e 37 mostram as densidades de estados projetada somente sobre a configuração de *spin up* (SDOS -do acrônimo em inglês *Spin density of states*) para o tubo (5,5) dopado, e as correspondentes contribuições dos estados *s* e *d* dos dois átomos de titânio Ti1 (linha vermelha pontilhada) e Ti2 (linha azul tracejada) à densidade total (linha fechada preta), nas geo-

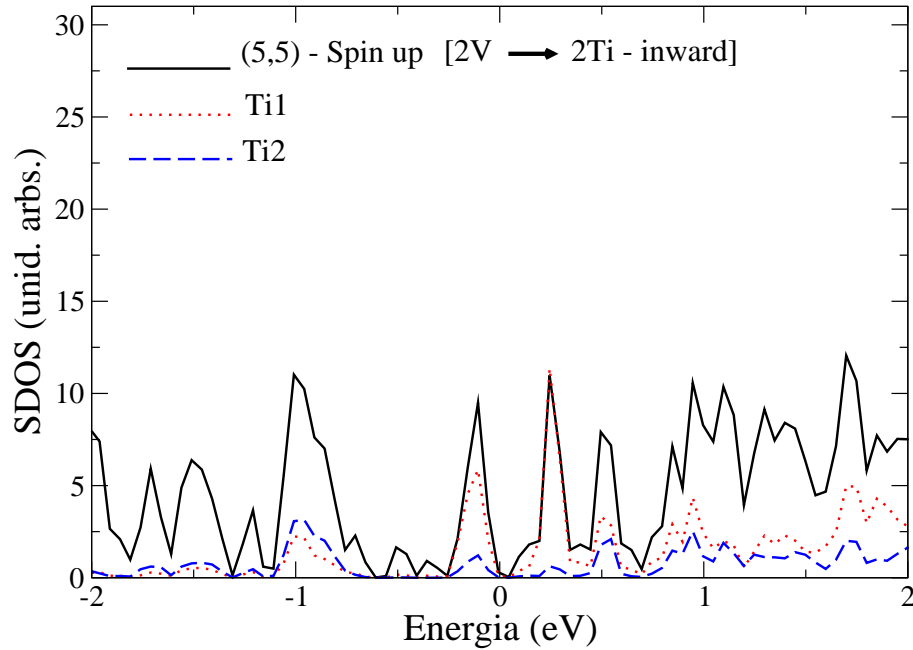


Figura 37: SDOS para o tubo (5,5), que inclui a densidade de estados para o *spin up* do sistema total (linha fechada preta), e as contribuições somente dos estados *d* e *s* de cada átomo de Ti (linha pontilhada vermelha para o átomo Ti1 e linha tracejada azul para o átomo Ti2) na geometria *inward*.

metrias *outward* e *inward*, respectivamente.

Utilizamos apenas a densidade *up* pois esse sistema não apresenta efeito de *spin*, sendo as contribuições dos dois idênticas. É notório na SDOS, que uma maior quantidade de estados possa ser ocupada pelo átomo Ti1 que se desloca mais da superfície do defeito, independente se for para fora (Fig. 32(b)) ou para dentro (Fig. 32(e)) do tubo, frente ao átomo Ti2, que se encontra muito mais próximo das vacâncias em ambas geometrias. Isso deve-se, em parte, a menor interação que o átomo Ti1 sofre com os elétrons delocalizados das vacâncias, pois este se encontra mais afastado do defeito o que possibilita um menor cruzamento das funções de ondas envolvidas, refletindo em uma contribuição mais localizada do átomo Ti1. O que não acontece com o átomo Ti2, que ambas geometrias, sofre um interação muito mais forte dos seus orbitais *3d* e *4s* com os orbitais delocalizados dos átomos de carbono que delimitam o defeito.

A outra parcela responsável por este efeito, deve-se ao confinamento quântico presente em caráter mais acentuado sobre o Ti2 do que no Ti1. Se pensarmos em termos de um tubo puro, com todos os átomos em suas respectivas posições, o centro de simetria de carga para esse sistema estaria no centro geométrico do tubo, talvez sujeito à alguma perturbação em relação à sua posição de equilíbrio, mas próximo desde. Se, por outro lado, analisarmos em que região haveria um maior confinamento quântico nesse mesmo tubo, chegaríamos a conclusão que este estaria também em torno do centro. Com o defeito estrutural sobre a sua superfície, temos agora uma mudança do centro geométrico do confinamento que agora se aproxima mais da superfície, ficando este mais próximo da região mais externa ao tubo. Quando colocamos os dois átomos de Ti na configuração

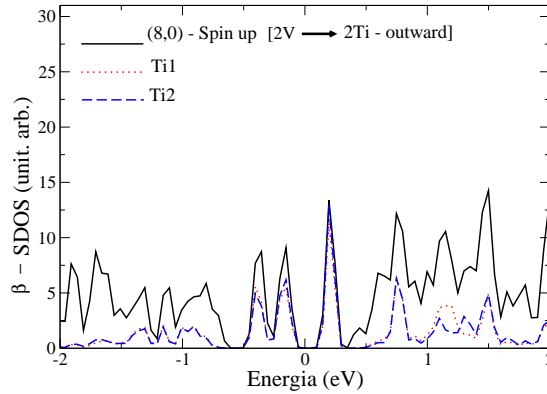


Figura 38: SDOS para o tubo (8,0), na geometria *outward* e para o *spin up*. A SDOS do sistema total aparece em linha preta fechada e as contribuições somente dos estados *d* e *s* dos átomos Ti1 e Ti2, aparecem em linha pontilhada vermelha e linha tracejada azul, respectivamente.

mostrada na Fig.32(a) ou na Fig.32(d) e deixamos a dinâmica ser realizada, temos o surgimento de uma rotação do dímero de Ti em busca dos estados que possuam mais baixa energia, isso faz com que o átomo Ti1 na situação *outward* se afaste do defeito deixando o Ti2 na região de maior confinamento, doando maior carga em comparação ao Ti1, e fique com uma contribuição a população dos estados do sistema mais restrita, em vista do forte confinamento dos seus estados que não permite que agora ocupe todos os estados possivelmente permitidos. Enquanto isso, o átomo Ti1 está mais afastado da região de confinamento com um maior grau de liberdade e isso o candidata a ocupar um maior número de estados frente ao Ti2.

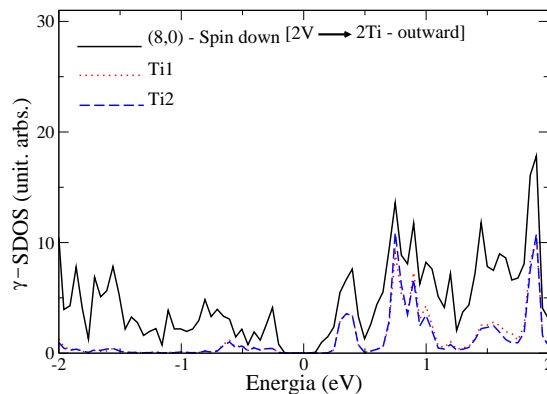


Figura 39: SDOS para o tubo (8,0), na geometria *outward* e para o *spin down*. A SDOS do sistema total aparece em linha preta fechada e as contribuições somente dos estados *d* e *s* dos átomos Ti1 e Ti2, aparecem somadas em linha pontilhada vermelha e linha tracejada azul, respectivamente.

Na configuração *outward* (Fig.36), nos valores de mais alta energia, ocorre uma intensificação nos estados do átomo Ti1 com os dois picos bem intensos em 1.27 e 1.52 eV, e uma baixa dispersão desde, enquanto que na situação *inward* o estado localizado em

0.25 eV acima do nível de Fermi ($E_F = 0$) temos uma contribuição completa do átomo Ti1 (Fig.37). Além disso, observe que em qualquer uma das geometrias (Figura 36 e Figura 37) temos uma população média para o átomo de Ti1 maior do que para o átomo de Ti2, somente em alguns estados restritos à banda de valência, no intervalo de -2.0 à -1.0 eV (*outward*), e -2.0 à -1.4 eV (*inward*), ocorrem variações à esse efeito.

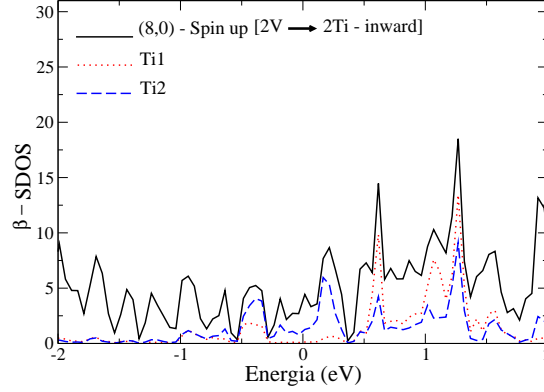


Figura 40: SDOS para o tubo (8,0), na geometria *inward* e para o *spin up*. A SDOS do sistema total aparece em linha preta fechada e as contribuições somente dos estados *d* e *s* dos átomos Ti1 e Ti2, aparecem somadas em linha pontilhada vermelha e linha tracejada azul, respectivamente.

A mudança no intervalo de -2.0 à -1.0 eV (*outward*) e -2.0 à -1.4 eV (*inward*) pode ser interpretada como sendo decorrente do aumento das interações sobre os estados populados do Ti1 com os estados do carbono. Pois, embora esse átomo esteja um pouco mais afastado da zona de maior delocalização eletrônica, que é zona do defeito, ele ainda não está livre e sente a atração com os elétrons π sobre os seus orbitais. Concomitantemente a isso, temos o efeito da dispersão que tende a ser maior sobre os estados que sofrem maior interação, logo, esses não sofrem uma maior população eletrônica. No geral, esse fenômeno é minoritário sobre a população do sistema. Se somarmos as contribuições de cada titânio na Figura 36 ou na Figura 37 veremos que ficará faltando um valor correspondente de estados para preencher o pico todo, essa população que faltam são provenientes dos estados puros (*s*, *p*) e hibridizados (sp^2) do carbono, e os estados híbridos sd^3 ou sp^2d entre o C e o Ti.

Para o nanotubo *zigzag* (8,0) temos um efeito análogo ao visto no *armchair* (5,5), mas agora com o efeito de polarização de *spin* sobre a dopagem. Toda a análise feita para as Figuras 36 e 37 é válida, e somente teremos que atentar para a separação de cada geometria nos dois possíveis estados de *spin*. Para a geometria *outward*, as Figuras 38 e 39 mostram a SDOS sobre o *spin up* e sobre o *spin down*, respectivamente. Note que as contribuições das duas impurezas são aproximadamente iguais por todo o intervalo de energia, somente na faixa de 0.87 eV até 1.40 eV para o *spin up*, e 0.95 eV a 1.75 eV no *spin down*, ocorre uma leve variação de comportamento, contudo, em todos os outros autoestados ocorre uma justaposição das contribuições dos dois átomos. E a razão para isso está na observação da Fig. 33(c), pois os dois átomos deslocam-se juntos do regime de vacância ficando em sua posição mais estável em um mesmo plano paralelo ao eixo do nanotubo. Como nesse momento eles passam a sentir o mesmo tipo de atração dos

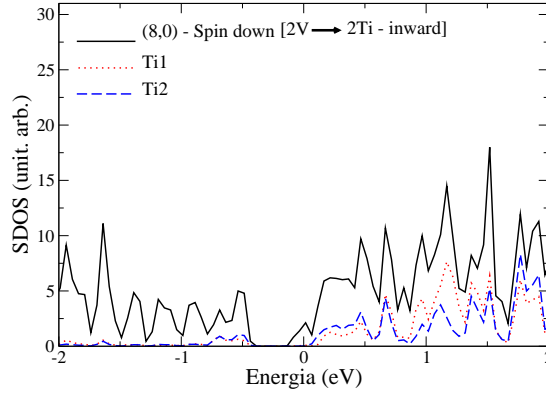


Figura 41: SDOS para o tubo (8,0), na geometria *inward* e para o *spin down*. A SDOS do sistema total aparece em linha preta fechada e as contribuições somente dos estados *d* e *s* dos átomos Ti1 e Ti2, aparecem somadas em linha pontilhada vermelha e linha tracejada azul, respectivamente.

elétrons delocalizados da superfície do defeito, então é de se esperar que ambos contribuam de forma similar à população dos estados do sistema e sobre eles atuem o mesmo tipo de interações sobre os seus orbitais *d* e *s*, tal como é visto nas Figuras 38 e 39.

Para a geometria *inward* as SDOS's mostradas na Figura 40 (densidade *up*) e na Figura 41 (densidade *down*) mostram um aspecto um pouco diferente dos mostrados até então. Vemos que os dois átomos populam de forma distinta a densidade de estados total do sistema, sendo que agora não existe uma contribuição mais preponderante de um átomo ou de outro, pois ambos sofrem deslocamentos em relação a região da vacância (Fig.33(e)) ficando, ou um pouco acima (Ti2), ou um pouco abaixo (Ti1), mas não no mesmo plano da delocalização eletrônica. Assim, o *overlap* das funções de ondas das impurezas com àquelas dos átomos de carbono sofrerão modificações no comportamento e passarão a possuir um caráter mais híbrido as contribuições. Por exemplo, na SDOS *up* (Figura 40) ambos os metais sofrem uma grande dispersão de -0.75 eV até o final do intervalo considerado -2.0 eV, e ambos sentem uma interação muito forte com os estados do carbono, contribuindo de maneira similar à densidade de estados do sistema. A partir de -0.63 eV até +0.38 eV (acima de $E_F = 0$), os estados do Ti2 tornam-se preponderantes sobre os dos Ti1 e estes passam a ter uma menor atração dos elétrons π da vacância. De +0.38 eV até o final do intervalo +2.0 eV, o comportamento se inverte e o átomo de Ti1 que está no interior do tubo tem seus estados mais acentuados sobre o sistema.

Para a SDOS *down* (Figura 41), o comportamento é similar e grande parte dos aspectos acima apontados aparecem para esse estado de *spin*. É interessante observar o *plot* das densidades de estados localizadas sobre as bandas que se encontram próximas ao nível de Fermi para sabermos como os estados dos átomos de Ti influenciam os estados do tubo, do ponto de vista de densidade eletrônica ($e^-/\text{\AA}^3$). O cálculo ficou restrito ao ponto Γ ($\mathbf{k} = 0$) e aos estados próximos ao nível de Fermi, pois estes possuem uma específica simetria e seu acoplamento com o dímero de Ti é sensível a orientação do metal.

Para o tubo (5,5) na geometria *outward* (Figura 42) vemos que os níveis sofrem uma grande hibridização com os estados dos átomos de Ti, sendo que para cada nível

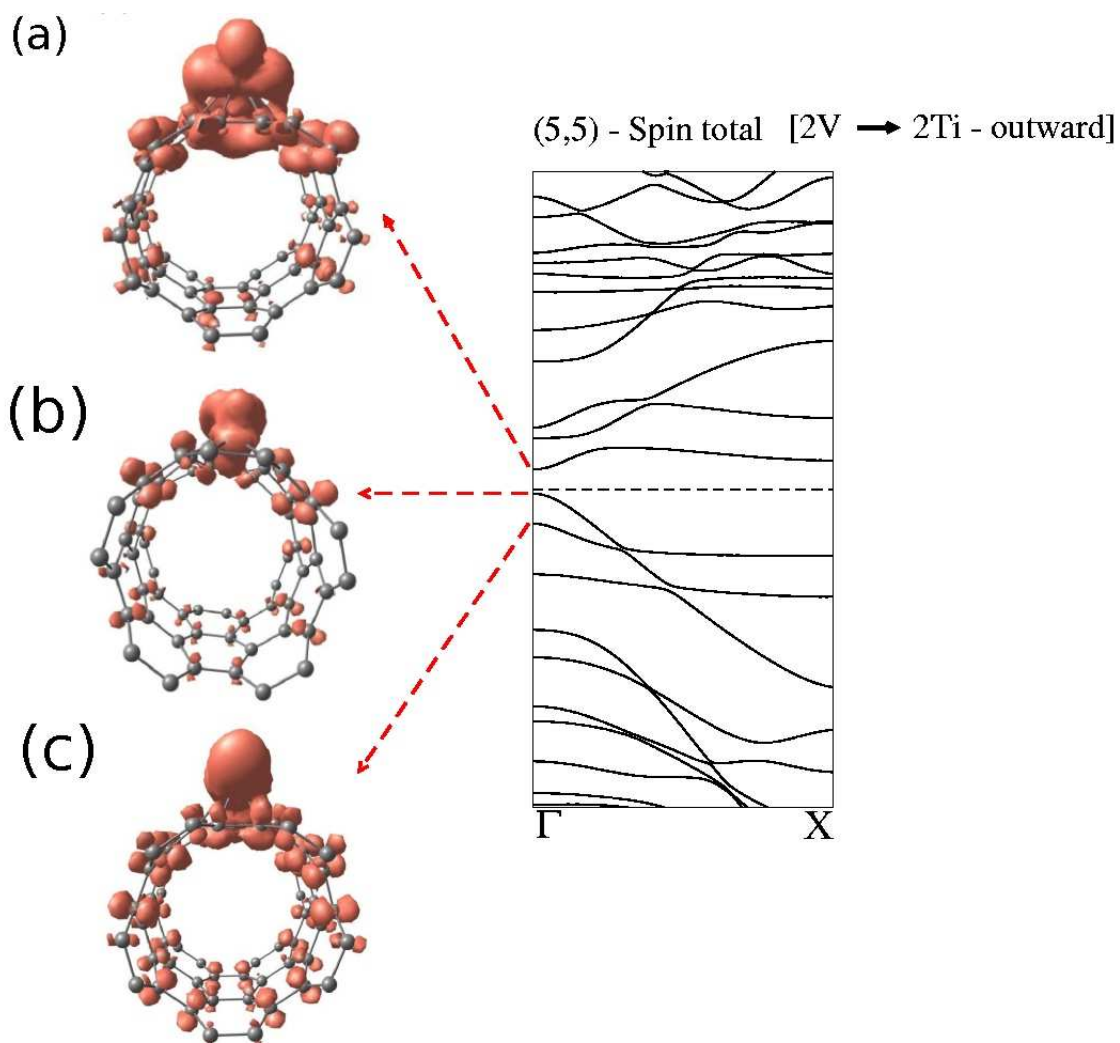


Figura 42: Densidade localizada de estados (LDOS) para o tubo (5,5) na geometria *outward*. Os *plots* tem uma correspondência direta com as bandas indicadas com as setas, os quais foram calculados apenas para o centro da zona de Brillouin.

na estrutura de bandas as contribuições são bem características. O nível em 0.12 eV acima do nível de Fermi (Fig.42(a)) tem uma densidade de carga muito alta localizada sobre os átomos de Ti com o surgimento de hibridizações com os átomos adjacentes ao defeito. Observe que esse estado possui pouca dispersão ao sairmos do ponto Γ , sendo que possui uma significativa contribuição dos orbitais d e s dos metais, o que condiz com o comportamento visto na SDOS *up* (Fig.36) para essa configuração. Os níveis em -0.02 eV (Fig.42(b)) e -0.20 eV (Fig.42(c)), ambos abaixo de $E_F = 0$, possuem um comportamento bem similar pois tem um acúmulo de carga sobre as impurezas, porém ocorre uma maior dispersão para o nível em -0.20 eV, devido as interações entre os orbitais $d - s$ com os orbitais sp_2 dos carbonos. Ainda no tubo (5,5), mas na geometria *inward* (Figura 43), vemos que as bandas em +0.23 eV (acima do nível de Fermi) (Fig.43(a)), -0.05 eV (Fig.43(b)) e -0.11 eV (Fig.43(c)) (as duas abaixo do nível de Fermi) possuem uma relativa dispersão no ponto Γ e o nível +0.23 eV possui a característica dominante do orbital $3d_{z^2}$, o que é visível pela forma do orbital observado (Fig.43(a)).

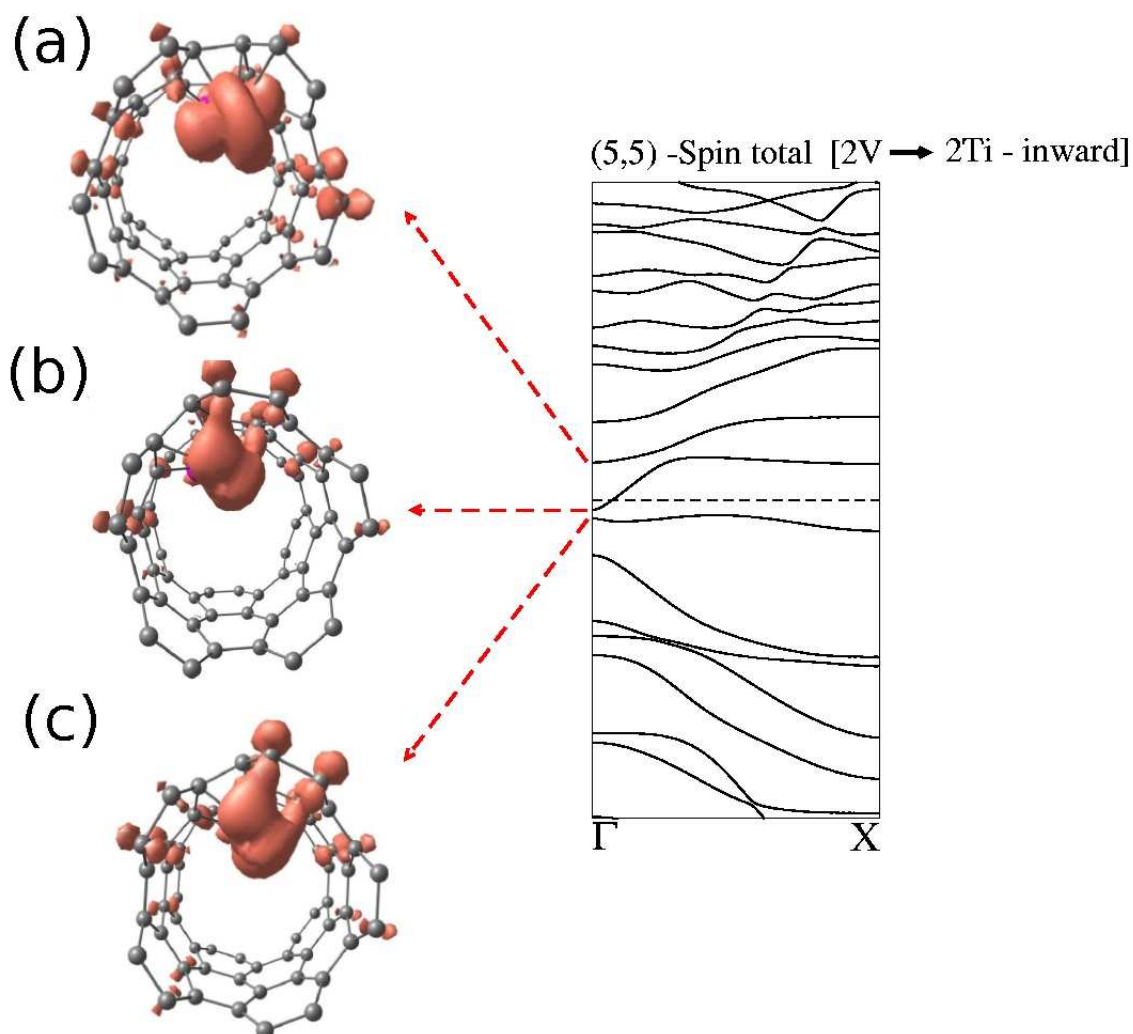


Figura 43: Densidade localizada de estados (LDOS) para o tubo (5,5) na geometria *inward*. Os *plots* tem uma correspondência direta com as bandas indicadas com as setas, os quais foram calculados apenas para o centro da zona de Brillouin.

Para o tubo (8,0) nas geometrias *outward* (Figura 44) e *inward* (Figura 45) vemos que as LDOS *up*, possuem uma grande densidade de carga localizada sobre os átomos de Ti e sobre os primeiros vizinhos de carbono, evidenciando estados nas bandas com alta contribuição dos orbitais desses metais, e com pouca dispersão ao longo do eixo do tubo. Note que esse comportamento é similar ao observado nas análises da SDOS *up* do tubo (8,0) (Figura 38), sendo que agora temos uma completa visualização geométrica dos estados localizados na região próxima ao nível de Fermi. Por outro lado, para a LDOS *down-inward* vemos que existem estados com muita dispersão (Fig.45(e) e Fig.45(f)), passando a ter um caráter mais metálico sobre a estrutura eletrônica do nanotubo (8,0).

A Tabela 9 mostra a população de Mulliken[29] para os dois sistemas ((5,5) e (8,0) nas geometrias *outward* e *inward*). Observe que a quantidade de carga relativa transferida para os nanotubos, por cada titânio, é próxima, surgindo apenas pequenas diferenças em geometrias em que ocorre um maior confinamento de um, ou de outro, átomo do dímero.

Logo, o dímero é capaz de doar mais de $2.0 e^-$ para cada nanotubo estabelecendo um comprimento na ligação Ti1-Ti2 maior do que o medido na molécula diatômica isolada, tal como foi comentado anteriormente. Os orbitais $3s$ e $3p$ quase não participam das interações e os orbitais $4p$ recebem uma quantidade de carga muito baixa do orbital $4s$, e em qualquer uma das geometrias e dos tubos. O orbital $3d$ recebe uma significativa quantidade de carga, o que o torna suscetível a estabelecer fortes hibridizações com os átomos de carbono.

Tabela 9: População atômica de Mulliken para os átomos Ti1 e Ti2 acomodados sobre o defeito tipo-porfirina na superfície dos tubos (5,5) e (8,0), nas geometrias *outward* e *inward* e nos funcionais LDA e GGA. A separação dos orbitais leva em conta os estados de *spin up* + *spin down*. O sinal positivo na carga transferida $Q_{transfer.}$ representa que os átomos de Ti perderam carga.

	Outward Geometry				Inward Geometry			
	LDA		GGA		LDA		GGA	
	(5,5)	(8,0)	(5,5)	(8,0)	(5,5)	(8,0)	(5,5)	(8,0)
3s:								
Ti1	1.996	-	1.996	1.996	1.994	1.992	1.994	1.993
Ti2	1.990	-	1.992	1.995	1.992	1.996	1.99	1.995
3p:								
Ti1	5.972	-	5.972	5.974	5.970	5.978	5.972	5.982
Ti2	5.970	-	5.974	5.974	5.966	5.972	5.968	5.976
4s:								
Ti1	0.658	-	0.692	0.680	0.328	0.480	0.314	0.469
Ti2	0.678	-	0.526	0.670	0.458	0.244	0.452	0.229
3d:								
Ti1	2.558	-	2.540	2.454	2.554	2.346	2.540	2.328
Ti2	2.480	-	2.484	2.464	2.496	2.504	2.494	2.481
4p:								
Ti1	0.024	-	0.020	0.029	0.016	0.018	0.016	0.034
Ti2	0.042	-	0.020	0.033	0.020	0.014	0.019	0.028
$Q_{transf.}$ (e^-)								
Ti1	+0.772	-	+0.778	+0.868	+1.124	+1.254	+1.150	+1.291
Ti2	+0.982	-	+0.988	+0.878	+1.048	+1.166	+1.056	+1.196
<i>Total</i>	+1.754		+1.766	+1.746	+2.172	+2.420	+2.206	+2.487

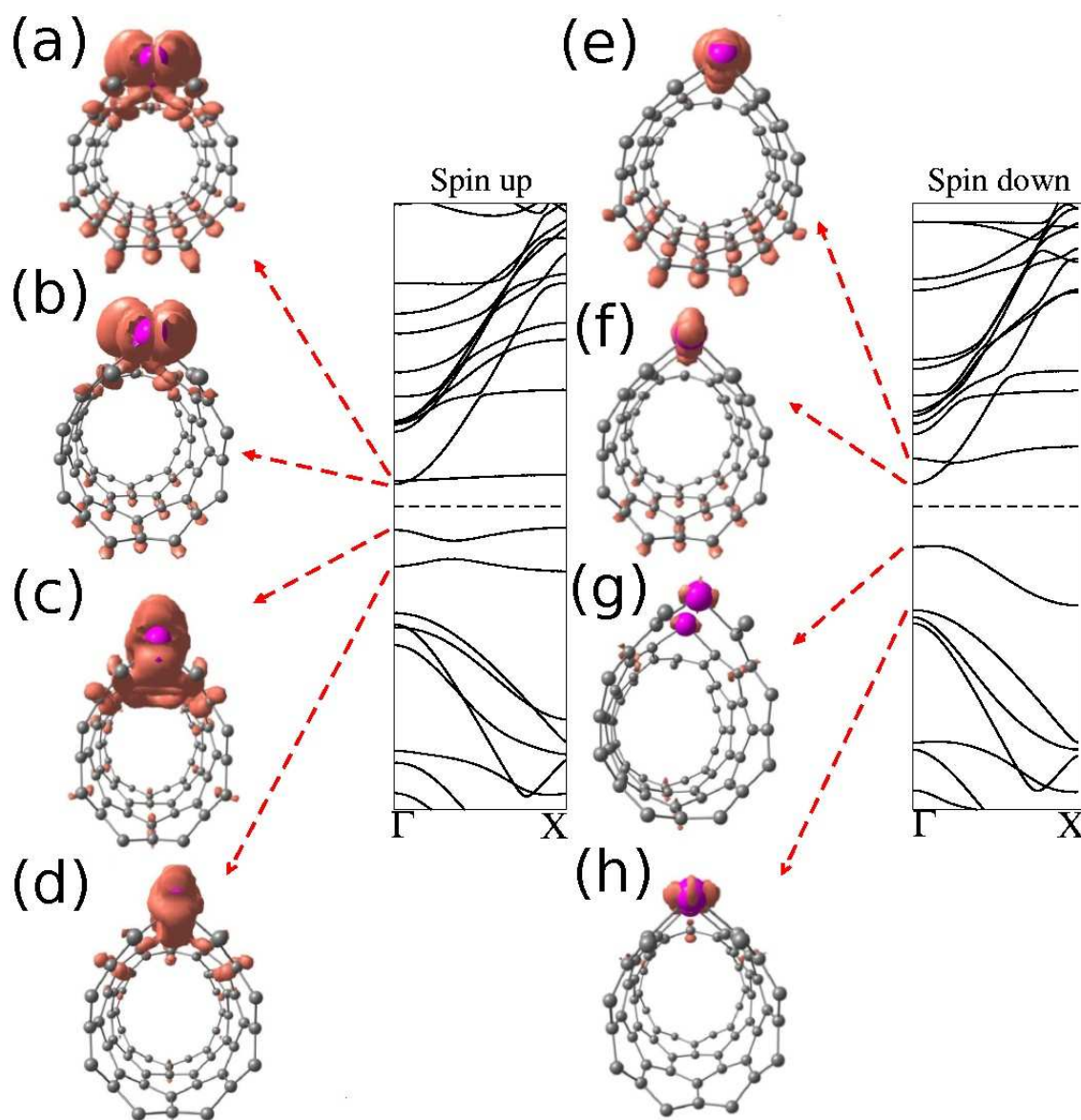


Figura 44: Densidade localizada de estados (LDOS) para o tubo (8,0), na geometria *outward* e para os *spins up* e *down*.

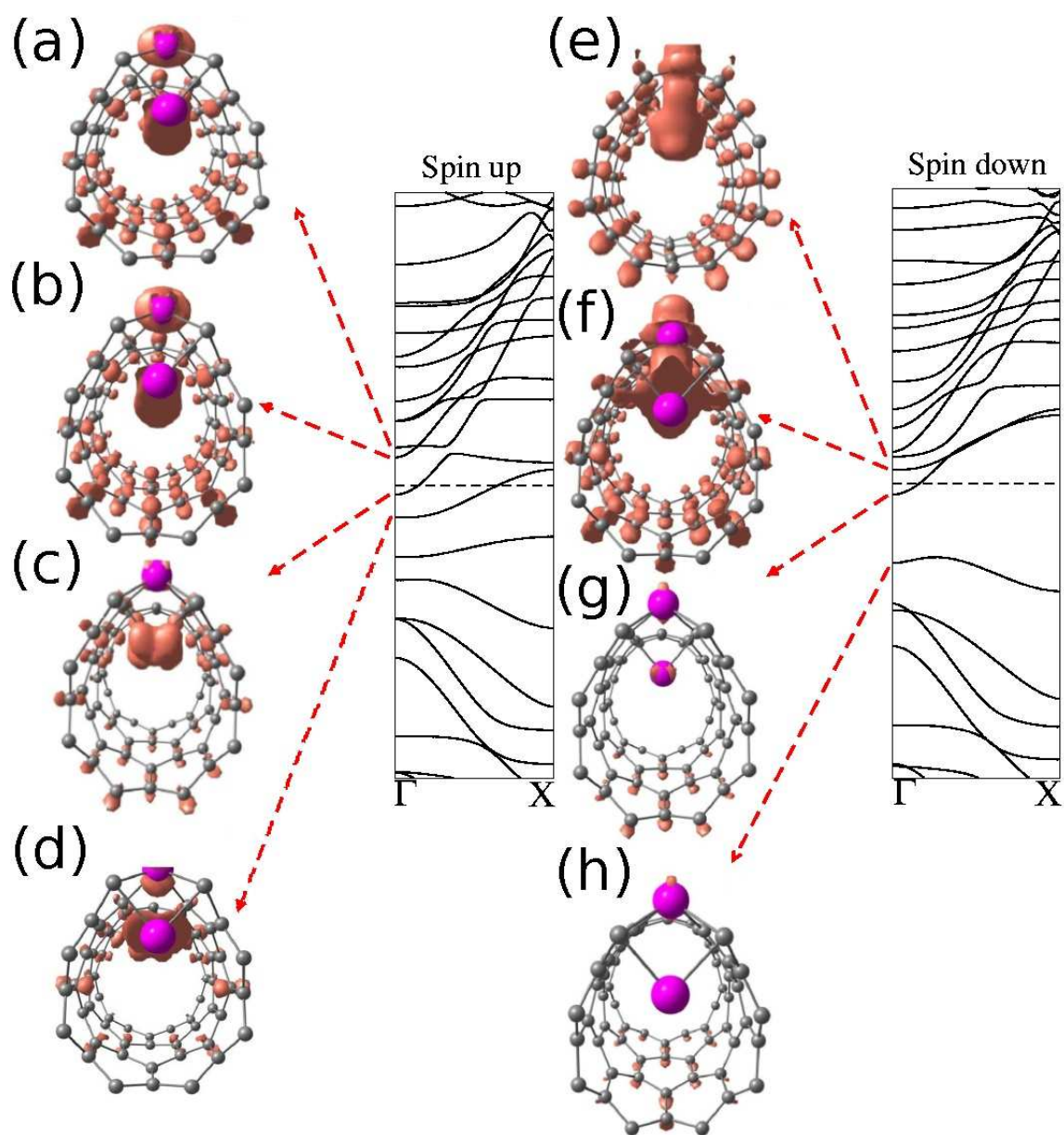


Figura 45: Densidade localizada de estados (LDOS) para o tubo (8,0), na geometria *inward* e para os *spins up* e *down*.

4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho investigamos algumas situações possíveis de dopagem substitucional em nanotubos de carbono, metálicos ou semicondutores, por monômeros e dímeros de titânio utilizando métodos de primeiros princípios, analisando a estrutura eletrônica e as geometrias de maior estabilidade.

Com as impurezas agregadas ao sistema, muitas das propriedades "*clássicas*" dos SWCNTs passam a ser fortemente influenciadas pela presença dos metais, ocasionando o aparecimento de efeitos novos e intrigantes sobre as amostras. Assim, procuramos estabelecer uma rota direta para as muitas possibilidades de dopagem, sem perder de vista o caráter experimental. O que nos possibilitou o estabelecimento de defeitos sobre a superfície dos tubos retirando um, e em seguida, dois átomos de carbono. Podemos observar que quando colocamos um átomo de titânio no lugar correspondente de um átomo de carbono temos a formação de uma estrutura híbrida, com o átomo de Ti podendo ocupar dois sítios preferenciais, ou para dentro, ou para fora da região da vacância. Sendo que, ocorre uma maior tendência da impureza ficar na região externa ao tubo, visto a alta energia de formação (em valores absolutos), quando as amostras forem confeccionadas com átomos de Ti na fase atômica, e a mudança local da hibridização do tubo, o que gera a formação de novos estados na estrutura de bandas do sistema e uma ligação mais *dura* de ser rompida.

Para a situação de uma vacância composta da falta de dois átomos de carbono, observamos que, embora tenhamos um maior espaço para acomodar o metal de transição na lamela, essa situação possui algumas características bem peculiares, como um menor deslocamento do Ti para dentro ou para fora do tubo, um aumento da energia de formação do sistema, o surgimento de dois *gaps* (um direto e outro indireto) sobre o nível de Fermi, com a ocorrência do fechamento de ambos para os nanotubos semicondutores e na geometria de maior confinamento do átomo de Ti. Ocorre mudança quanto a quantidade de átomos que estabelecem ligações com o metal e também na transferência de carga do Ti para os tubos, tornando-se maior.

Quando colocamos um dímero de titânio intercalado no defeito composto de duas vacâncias, mas ainda paralelo ao eixo do tubo, observamos que esse sistema é extremamente reativo e tende a configurações que assumem uma maior estabilidade a sua formação. Visto, a alta transferência de carga do dímero para os SWCNTs, a transição semicondutor-metal para os tubos semicondutores, o efeito de confinamento sobre os átomos que mais se aproximam da superfície da vacância, a conseqüente diferença re-

lativa observada na população dos estados do sistema, a energia de formação para átomos de Ti na fase atômica é a maior para as três dopagens até aqui trabalhadas. Adicionadas a isso, temos efeitos magnéticos sobre os tubos semicondutores (*inward geometry*), observado pelo cálculo da magnetização em cada geometria.

Acreditamos que esse trabalho possui relevância, tanto no contexto de funcionalização, como de crescimento de nanotubos, pois estabelece situações possíveis de serem encontradas em um ensaio experimental e a possibilidade do conhecimento desses tipos de defeitos sobre os tubos, permite que possamos aprender como os metais estabelecem os seus sítios preferenciais e de que forma poderíamos obtê-los ou evitá-los. A sua utilização pode variar desde a projeção de nanoestruturas híbridas, onde seria possível aproveitar todas as características do metal aliado às notáveis propriedades dos tubos e assim obter, por exemplo, um sistema com maior potencialidade de interação com moléculas ou outros átomos, até a confecção de dispositivos que possuam uma grande vigência dentro da *spintrônica*.

APÊNDICE A – Teoria do Funcional da Densidade

Deste a descoberta da equação de Schrödinger, grandes esforços e recursos tem sido devotado à resolução desta nos mais diversos contextos da mecânica quântica. Ficou claro desde o começo que somente sistemas muito pequenos, tal como átomos unieletrônicos ou moléculas diatômicas, admitiam soluções exatas ou aproximadas. Para proceder com um número grande de partículas, muitos esquemas teóricos usam a aproximação Hartree-Fock[81], que expressa a função de onda como um único determinante de Slater, construído com estados de um único elétron que serão variacionados para minimizar a energia. Porém, este método possui um sério obstáculo de descartar as correlações eletrônicas. Aproximações mais sofisticadas podem ser desenvolvidas incluindo adicionais determinantes de Slater construídos com estados excitados, como um primeiro passo para cobrir todo o espaço de Hilbert da função multieletrônica. Por outro lado, esta aproximação é a base para o método *configuration interaction* (CI), que possui desvantagens no tempo de execução computacional e o custo de memória cresce dramaticamente com o número de funções, e conseqüentemente, somente simulações de sistemas simples pode ser executada em sua plenitude.

O termo que proíbe que expressemos a função de onda do sistema como um produto de orbitais de um único elétron é a interação de dois corpos visto na interação elétron-elétron. *“...a física da matéria condensada se tornaria mais simples de ser estudada se este termo não existisse...”*. Apartir dessa idéia formulada por P. W. Anderson, e tomando como base os teoremas de Hohenberg-Kohn[27], Kohn and Lu Sham [82] propuseram uma alternativa para o método de multi-configurações, baseados no mapeamento do sistema original de muitos corpos interagentes em um sistema de um único elétron com um potencial efetivo, com a condição que a densidade eletrônica tem que ser a mesma para ambos os sistemas.

Como havíamos comentado na Introdução, a DFT é uma das mais poderosas ferramentas para cálculos e permite um baixo tempo de execução e custo de memória, entretanto esta possui uma dificuldade muito importante devido aos potenciais de troca e correlação serem aproximados, e contrário a CI, não há possibilidade de sistematicamente melhorar os cálculos. Para muitas situações esta teoria trabalha muito bem e pode prever as propriedades de estado fundamental com grande grau de confiabilidade. Esta é uma das razões que faz o seminal trabalho de Kohn-Sham[82] como o único artigo *“clássico”* cujo o número de citações cresce a cada ano, como pode ser visto na Figura 46[83]. É possível concluir então que a forma como os problemas serão resolvidos e tratados terão uma grande contribuição dos métodos baseados na DFT e isto terá um lugar de destaque no futuro da física.

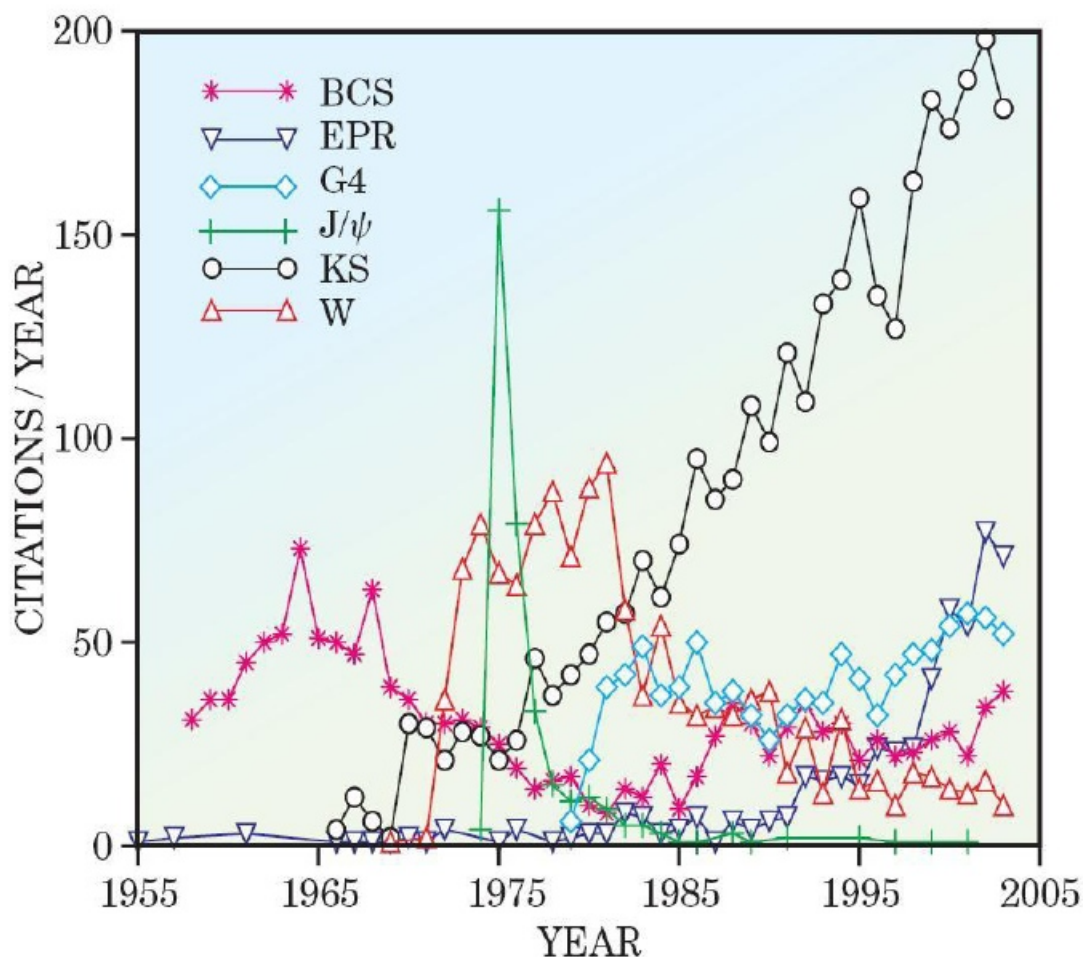


Figura 46: Seis artigos clássicos altamente citados. BCS = J. Bardeen, L. Cooper, and R. Schrieffer (*Theory of Superconductivity*, *Physical Review* 108, 1175 (1957)), EPR = A. Einstein, B. Podolsky, and N. Rosen (*Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete?*, *Physical Review* 47, 777 (1935)), G4 = "the gang of four" = E. Abrahams, P. W. Anderson, D. Licciardello, and T. V. Ramakrishnan (*Scaling Theory of Localization: Absence of Quantum Diffusion in Two Dimensions*, *Physical Review Letters* 42, 673 (1979)), J/ψ = J. J. Aubert et al. (*Experimental Observation of a Heavy Particle J/ψ* , *Physical Review Letters* 33, 1404 (1974)), KS = W. Kohn and L. J. Sham (*Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, *Physical Review* 140, A1133 (1965)), W = S. Weinberg (*A Model of Leptons*, *Physical Review Letters* 19, 1264 (1967)).

Nesse apêndice se descreve brevemente a teoria DFT. Maiores detalhes da teoria podem ser encontrados nas referências[82, 27]. Diferentemente dos métodos Hartree-Fock, onde a função de onda $\Psi(\mathbf{r})$ é a entidade básica, na DFT é a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ que exerce o papel mais importante. Para um sistema de N elétrons sobre a influência de um potencial externo $v(\mathbf{r})$ e repulsão coulombiana, o hamiltoniano, em unidades atômicas, tem a forma

$$H = T + V + U \quad (\text{A.1})$$

onde $V = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ é o potencial externo, $U = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \Psi^*(\mathbf{r})\Psi^*(\mathbf{r}')\Psi(\mathbf{r}')\Psi(\mathbf{r})d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$ é o termo coulombiano e T a energia cinética. $v(\mathbf{r})$ é o potencial resultante de M núcleos distribuídos espacialmente. É fácil entendermos que, conhecido $v(\mathbf{r})$ então $n(\mathbf{r})$ é um funcional de v , ou seja, $n(\mathbf{r}) = n[v(\mathbf{r})]$. Hohenberg e Kohn demonstraram que o inverso também se aplica, isto é, que $v(\mathbf{r}) = v[n(\mathbf{r})]$. Assim, como n determina v então conseqüentemente n determina o hamiltoniano H e, portanto qualquer propriedade molecular Q é um funcional da densidade eletrônica, ou seja, $Q(\mathbf{r}) = Q[n(\mathbf{r})]$.

Definindo o funcional de energia para um dado $v(\mathbf{r})$

$$E_v[n] \equiv \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n] \quad (\text{A.2})$$

que, para a densidade $n(\mathbf{r})$ correta, ele se iguala à energia do estado fundamental E do sistema. Hohenberg e Kohn[27] mostraram que $E_v[n]$ tem seu valor mínimo quando a densidade eletrônica é a correta para o $v(\mathbf{r})$ dado, e quando o vínculo do número de partículas é fixo. F é denominado de funcional universal no sentido de ele não depender de $v(\mathbf{r})$ mas somente de $n(\mathbf{r})$, sendo expresso por

$$F[n] = T[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})] \quad (\text{A.3})$$

$$F[n] = T[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (\text{A.4})$$

onde $V_{ee}[n(\mathbf{r})]$ representa todos os efeitos de interação elétron-elétron, incluindo a repulsão clássica (segundo termo de (A.4)) e quânticos $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ (energia de troca e correlação). $T[n(\mathbf{r})]$ corresponde a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes de densidade $n(\mathbf{r})$. A energia do estado fundamental do sistema é obtida determinando a densidade de carga que minimiza variacionalmente $E_v[n]$ para a condição de que o número de partículas N seja dado, ou seja,

$$\frac{\partial E_v[n]}{\partial n(\mathbf{r})} = 0 \quad (\text{A.5})$$

com o vínculo

$$N = \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{A.6})$$

O resultado dessa minimização leva à (A.7)[82],

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}[n(\mathbf{r}); \mathbf{r}]\right)\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (\text{A.7})$$

onde

$$V_{eff}[n(\mathbf{r}); \mathbf{r}] = V_{ext}[\mathbf{r}] + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + V_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (\text{A.8})$$

e

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{A.9})$$

O primeiro termo de (A.8) corresponde ao potencial externo, o segundo termo ao potencial clássico coulombiano e o terceiro ao potencial de troca e correlação. ϕ_i são os orbitais de Kohn-Sham. Na representação de Kohn-Sham, o potencial $V_{xc}[n(\mathbf{r})]$ é definido como a derivada funcional da energia total de correlação e troca

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \quad (\text{A.10})$$

As equações em (A.7) são chamadas de equações de Kohn-Sham e são resolvidas auto-consistentemente para se determinar $n(\mathbf{r})$. O primeiro passo na sua solução é considerar um $n(\mathbf{r})$ inicial, em seguida determina-se V_{eff} e encontra-se o novo $n(\mathbf{r})$ com (A.7) e (A.9). A metodologia apresentada acima, tem suas bases nos métodos de Hartree[81] sendo que a principal diferença é que a metodologia da DFT inclui os efeitos de correlação eletrônica explicitamente. A qualidade dos resultados obtidos é função principalmente do tipo do operador V_{xc} utilizado. Uma variedade grande de técnicas dentro da DFT tem surgido na literatura para a representação dessa parcela. A aproximação mais simples para o termo de correlação e troca foi proposta por Perdew e Zunger[84] em 1981 e é conhecida por aproximação da densidade local (LDA - *Local Density Approximation*). Eles mostraram que se n varia lentamente com a posição, isto é, cada região da molécula poderia comporta-se como um gás uniforme de elétrons, então

$$E_{xc}^{lda} = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (\text{A.11})$$

ϵ_{xc} é a energia de troca e correlação por partícula do gás de elétrons de densidade $n(\mathbf{r})$ associada ao potencial LDA,

$$n(\mathbf{r})V_{xc}^{lda}(\mathbf{r}) = \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r})\frac{\partial\epsilon_{xc}[n]}{\partial n(\mathbf{r})} \quad (\text{A.12})$$

O termo $\epsilon_{xc}[n]$ pode ser escrito como a soma das partes de troca e correlação

$$\epsilon_{xc}[n] = \epsilon_x[n] + \epsilon_c[n] \quad (\text{A.13})$$

onde

$$\epsilon_x[n] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}(n(\mathbf{r}))^{1/3} \quad (\text{A.14})$$

A parte referente a correlação, $\epsilon_c[n]$, foi calculada por Vosko, Wilk e Nusair[85] e foi expressa em uma forma bastante complicada em funcao de n . Assim,

$$\epsilon_c[n(\mathbf{r})] = \epsilon_c^{VWN}[n(\mathbf{r})] \quad (\text{A.15})$$

O funcional LDA sofre sérios problemas quando aplicado a sistemas reais de interesse que não se comportam como um gás homogêneo. Devido a isso, tentativas para melhorar a aproximação LDA tem sido feitas introduzindo-se as chamadas correções não-locais, importantes por exemplo nas previsões energéticas de reações químicas. Nas aproximações que consideram correções não-locais, as energias de troca e correlação são escritas da forma

$$E_{xc} = \int f[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \dots]d\mathbf{r} \quad (\text{A.16})$$

onde agora, esta equação depende das variações de n com a posição. O funcional E_{xc} é também usualmente dividido nas partes de correlação e troca, as quais são modeladas separadamente utilizando considerações teóricas do comportamento da densidade em várias situações extremas, e freqüentemente algum parâmetro empírico é introduzido. Um exemplo dessas aproximações é a determinada por Perdew e Wang[86], conhecida por aproximação generalizada do gradiente (GGA - *Generalized Gradient Approximation*), sendo dada por

$$E_{xc}^{GGA} = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int (n(\mathbf{r}))^{4/3}\beta(s)d\mathbf{r} \quad (\text{A.17})$$

onde $\beta(s) = (1 + 1.296s^2 + 14s^4 + 0.2s^6)^{1/15}$, com $s = \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{2k_F n(\mathbf{r})}$ e $k_F = [3\pi^2 n(\mathbf{r})]^{1/3}$

Referências

- [1] DREXLER, E.; D., M. *Nanoscience and nanotechnology*. 8. ed. New York: John Wiley Sons, 19.
- [2] TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. *Phys. Rev. B*, v. 43, p. 1993, 1991.
- [3] GOEDECKER, S. *Rev. Mod. Phys.*, v. 71, p. 1085, 1999.
- [4] IIJIMA, S.; ICHIASHI, T. *Nature*, v. 363, p. 603, 1993.
- [5] IIJIMA, S. *Nature*, v. 354, p. 56, 1991.
- [6] XIE, R.-H.; ZHAO, J.; RAO, Q. Doped carbon nanotubes. In: *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. [S.l.]: American Scientific Publishers, 2004. book chapter 1, p. 1–31.
- [7] SPECIAL et al. *Carbon*, v. 40, p. 1619, 2002.
- [8] BENDIAB, N. et al. *Phys. Rev. B*, v. 63, p. 153407, 2001.
- [9] BENDIAB, N. et al. *Phys. Rev. B*, v. 64, p. 245424, 2001.
- [10] FAGAN, S. B. et al. Lithium intercalation into single-wall carbon nanotube bundles. *Microelectron. J.*, v. 36, n. 3-6, p. 499–501, 2005.
- [11] RAO, A. M. et al. *Nature*, v. 388, p. 257, 1997.
- [12] YILDIRIM, T.; CIRACI, S. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 94, n. 17, p. 175501, May 2005.
- [13] FAGAN, S. B. et al. Electronic properties of ag- and cro3-filled single-wall carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, v. 406, n. 1-3, p. 54–59, 2005.
- [14] LIU, H. J.; CHAN, C. T. *Phys. Rev. B*, v. 73, p. 113405, 2006.
- [15] GUERINI, S. et al. Electronic properties of fecl3-adsorbed single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, v. 72, n. 23, p. 233401, 2005.
- [16] FAGAN, S. B. et al. *Nano Lett.*, v. 4(7), p. 1285, 2004.
- [17] FAGAN, S. B. et al. Ab initio study of 2,3,7,8-tetrachlorinated dibenzo-p-dioxin adsorption on single wall carbon nanotubes. submitted, 2006.
- [18] KOTAKOSKI, J. et al. *Phys. Rev. B*, v. 71, n. 20, p. 205408, 2005.
- [19] AL., R. J. B. et. *Phys. Rev. B*, v. 64, p. 085413, 2001.

- [20] MANN, D. J.; HALLS, M. D. *Journal of Chemical Physics*, v. 116, p. 9014, 2002.
- [21] SANTOS, E. J. G. et al. *Phy. Rev. B*, p. to be published.
- [22] USHIRO, M. et al. *Phys. Rev. B*, v. 73, p. 144103, 2006.
- [23] PICHLER, T. et al. *Synthetic Metals*, v. 135-136, p. 717–719, 2003.
- [24] BARROS, E. B. et al. Charge transfer effects in acid treated single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, v. 43, n. 12, p. 2495–2500, 2005.
- [25] DAI, H. *Surface Science*, v. 500, p. 218.
- [26] TEAM, R. S. *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*. 1rd. ed. London: The Royal Society Publications, 2004.
- [27] HOHENBERG, P.; KOHN, W. *Phys. Rev.*, v. 136, p. 864B, 1964.
- [28] CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. *Phys. Rev. Lett.*, v. 45, p. 566, 1980.
- [29] MULLIKEN, R. S. *Jour. Chem. Phys.*, v. 23, p. 1833, 1955.
- [30] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. New York: Academic Press, 1996.
- [31] LEE, J. D. *Concise Inorganic Chemistry*. 5rd. ed. New York: Chapman and Hall, 1996.
- [32] HAMADA, N.; SAWADA, S.-i.; OSHIYAMA, A. *Phys. Rev. Lett.*, v. 68, p. 1579, 1992.
- [33] SAITO, R. et al. *Appl. Phys. Lett.*, v. 60, p. 2204, 1992.
- [34] ROBERTSON, D. H.; BRENNER, D. W.; MINTMIRE, J. W. *Phys. Rev. B*, v. 45, p. 12592, 1992.
- [35] MINTMIRE, J. W.; DUNLAP, B. I.; WHITE, C. T. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 68, n. 5, p. 631–634, Feb 1992.
- [36] WILDOER, J. W. G.; AL. et. *Nature*, v. 391, p. 59, 1998.
- [37] ODOM, T. W. et al. *Nature*, v. 391, p. 62, 1998.
- [38] FRANKLIN, N. R. et al. *Appl. Phys. Lett.*, v. 79, p. 4571, 2001.
- [39] HELVEG, S. et al. *Nature*, v. 427, p. 426, 2004.
- [40] LI, Y. et al. *J. Phys. Chem. B*, v. 105, p. 11424, 2001.
- [41] NORDLUND, K. *Nature Materials*, v. 2, p. 291, 2003.
- [42] HASHIMOTO, A. et al. *Nature*, v. 430, p. 870, 2004.
- [43] CHATTOPADHYAY, D.; GALESKA, I.; PAPADIMITRAKOPOULOS, F. *Carbon*, v. 40, p. 985, 2002.

- [44] TOHJI, K. et al. *J. Phys. Chem. B*, v. 101, p. 1974, 1997.
- [45] DUJARDIN, E. et al. *Solid State Commun.*, v. 114, p. 543, 2000.
- [46] ANDRITOIS, A. N.; MENON, M.; FROUDAKIS, G. *Phys. Rev. B*, v. 61, p. R13393, 2000.
- [47] GRIGORIAN, L. et al. *Phys. Rev. B*, v. 60, p. R11309, 1999.
- [48] JARILLO-HERRERO, P. et al. *Nature*, v. 434, p. 484, 2005.
- [49] CHOI, H. J. et al. *Phys. Rev. Lett.*, v. 84, p. 2917, 2000.
- [50] KLUMPP, C. et al. Functionalized carbon nanotubes as emerging nanovectors for the delivery of therapeutics. *Biochim. Biophys. Acta-Biomembr.*, v. 1758, n. 3, p. 404–412, 2006.
- [51] WELCH, R. M.; HYGH, E. H. *Phys. Rev. B*, v. 4, p. 4261, 1971.
- [52] CLARK, R. J.; BRAPLEY, D. C.; THORNTON, P. *The Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium*. 1rd. ed. New York: Pergamon Press, 1987.
- [53] FAGAN, S. B.; FAZZIO, A.; MOTA, R. *Nanotechnology*, v. 17, n. 4, p. 1154, 2006.
- [54] ZHANG, Y.; DAI, H. *Appl. Phys. Lett.*, AIP, v. 77, n. 19, p. 3015, 2000.
- [55] ZHANG, Y. et al. *Chem. Phys. Lett.*, v. 331, p. 35, 2000.
- [56] SOLER, J. M. et al. *CONDENS.MATTER*, v. 14, p. 2745, 2002.
- [57] SANCHEZ-PORTAL, D.; ARTACHO, E.; SOLER, J. M. *Jour. Phys. Cond. Matt.*, v. 8, p. 3859, 1996.
- [58] JUNQUERA, J. et al. *Numerical atomic orbitals for linear scaling*. 2001. Disponível em: <<http://www.citebase.org/cgi-bin/citations?id=oai:arXiv.org:cond-mat/0104170>>.
- [59] SANKEY, O. F.; NIKLEWSKI, D. J. *Phys. Rev. B*, v. 40, p. 3979, 1989.
- [60] PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. *Phys. Rev. B*, v. 23, p. 5048, numpages = , year = 1981, month = , doi = , publisher = .
- [61] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; WANG, Y. *Phys. Rev. B*, v. 54, p. 16533, 1996.
- [62] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, p. 3865, 1996.
- [63] ARTACHO, E. et al. *Phys. Stat. Sol. B*, v. 215, p. 809, 1999.
- [64] MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. *Phys. Rev. B*, v. 13, p. 5188, 1976.
- [65] FEYNMAN, R. P. *Phys. Rev.*, v. 56, p. 340, 1939.
- [66] PULAY, P. *Modern Theoretical Chemistry*. New York: Plenum, 1977.

- [67] FEIBELMAN, P. J. *Phys. Rev. B*, v. 45, p. 3842, 1992.
- [68] ANDRITOIS, A. N.; MENON, M.; FROUDAKIS, G. *Phys. Rev. Lett.*, v. 85, p. 3193, 2000.
- [69] LIU, P.; RODRIGUEZ, J. A. *J. Chem. Phys.*, v. 120, p. 5414, 2004.
- [70] PATZSCHKE, M.; SUNDHOLM, D. *J. Phys. Chem. B*, v. 109, p. 12503–12508, 2005.
- [71] HACK, M. D. et al. *J. Chem. Phys.*, v. 104, p. 6628, 1996.
- [72] AL, H. G. O. B. et. *Experimental Organic Chemistry*. 19rd. ed. New York: [s.n.], 1997.
- [73] STARKLOFF, T.; JOANNOPOULOS, J. D. *Phys. Rev. B*, v. 16, p. 5212, 1977.
- [74] YANG, S. et al. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, p. 13941, 2006.
- [75] LANE, N. Born to the purple: the story of porphyria. *Scientific American*, December 16 2002.
- [76] YANG, L.; HAN, J. *Phys. Rev. Lett.*, v. 85, p. 154, 2000.
- [77] KIMBALL, G. E. *The Journal of Chemical Physics*, v. 8, p. 188, 1940.
- [78] BARDEN, C. J.; RIENSTRA-KIRACOFE, J. C.; III, H. F. S. *Jour. Chem. Phys.*, v. 113, p. 690, 2000.
- [79] ZAWADZKI, W.; PFEFFER, P. *Semicond. Sci. Technol.*, v. 19, p. R1, 2003.
- [80] DRESSELHAUS, P. D. et al. *Phys. Rev. Lett.*, v. 68, p. 106, 1992.
- [81] HARTREE, D. R. *Phys. Rev.*, v. 109, p. 840, 1958.
- [82] KOHN, W.; SHAM, L. J. *Phys. Rev.*, v. 140, p. 1133A, 1965.
- [83] REDNER, S. *Physics Today*, v. 58, p. 49, June 2005.
- [84] PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. *Phys. Rev. B*, v. 23, p. 5048, 1981.
- [85] VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. *Can. J. Phys.*, v. 58, p. 1200, 1980.
- [86] PERDEW, J. P.; YUE, W. *Phys. Rev. B*, v. 33, p. 8800, 1986.